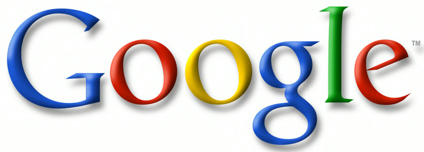
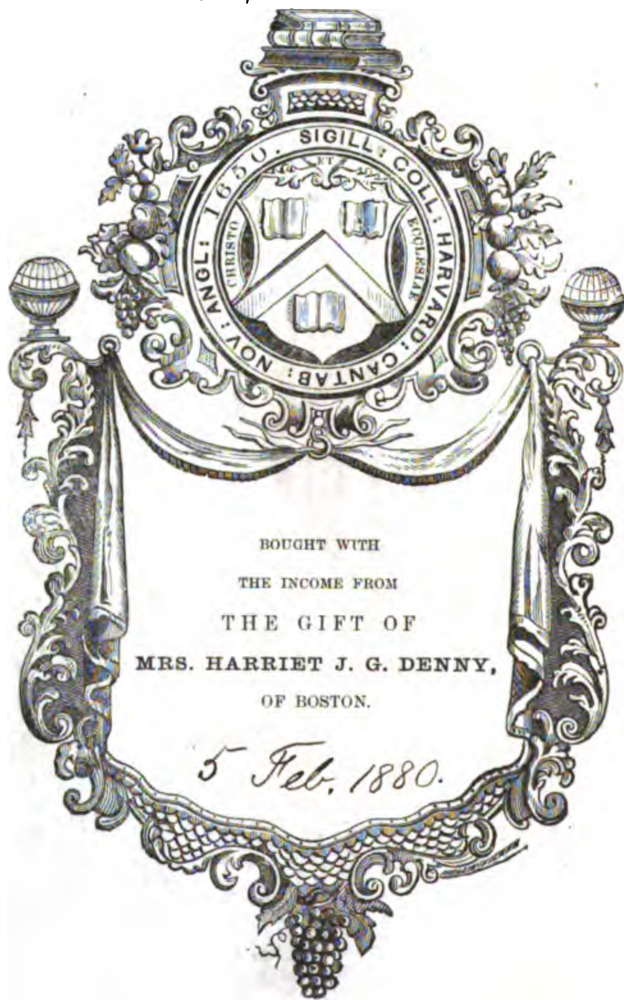





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE GIFT OF
MRS. HARRIET J. G. DENNY,
OF BOSTON.
5 Feb. 1880.

GRUNDRISS

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

GRUNDRISS

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

VON

DR. JUL. POST,

PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

I. Hälfte: **Fabrikation der Rohproducte.**

Mit 41 dem Texte eingefügten Holzstichen und 46 Uebersichtstabellen, einer Holzstichtafel und zwei Tafeln in Steindruck.

II. Hälfte: **Fabrikation der Endproducte.**

Mit 44 dem Texte eingefügten Holzstichen und 4 Uebersichtstabellen, 8 Holzstichtafeln und zwei Tafeln in Steindruck.

BERLIN

VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.

1879.

1880, Feb. 5.
Denny fund.
I, II.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERSTE HÄLFTE.

FABRIKATION DER ROHPRODUCTE.

Vorwort.

Neben den vorzüglichen Werken der chemischen Technologie, die wir von ausgezeichneten Forschern (Wagner, Knapp, Stohmann, Bolley, Birnbaum, Kerl, Engler u. A.) besitzen, fehlt bislang ein dem Wöhler-Fittig'schen Grundriss der allgemeinen Chemie entsprechendes kurzes und doch möglichst vollständiges Buch, welches eine rasche und genaue Uebersicht gestattet und gleichzeitig als Leitfaden beim Unterrichte benutzt werden kann. Als solcher zunächst in den Vorlesungen des Verf. zu dienen, ist die Bestimmung des vorliegenden kleinen Grundrisses. — Um den Umfang desselben thunlichst einzuschränken, wurde die Ausdrucksweise so knapp wie nur irgend möglich gewählt, Alles der allgemeinen Chemie angehörende (wie allgemeine Eigenschaften, Darstellungen im Kleinen u. s. w.), soweit es nicht von besonderem Interesse für die Technologie war, ausgeschlossen, die Besprechung mechanischer Hergänge sehr kurz gefasst und nur die chemische Grossindustrie, in der nach Verfahren gearbeitet wird, welche ausschliesslich auf billige Massenerzeugung ausgehen und daher von den im wissenschaftlichen Laboratorium gebräuchlichen meist abweichen, zum Gegenstand der Besprechung gemacht.

Die Technologie ist ein Theil der Nationalöconomik, der Productionslehre. Demgemäss ist versucht worden, den Gegenstand noch strenger, als es bisher bereits vielfach geschehen ist, von diesem Gesichtspunkte aus zu behandeln und die Anordnungsweise dem Wesen der chemischen Industrie möglichst anzupassen. Die Aufgabe eines technischen Betriebes besteht nicht vorzugsweise in der Darstellung eines bestimmten Productes (wie z. B. Natriumchlorid), sondern in der möglichst öconomischen Verarbeitung eines gegebenen Rohstoffs (z. B. Meerwasser, Steinsalz, Salzpflanzenasche, Soole) auf alle diejenigen Erzeugnisse, welche sich daraus überhaupt mit Vortheil gewinnen lassen (wie z. B. Natrium-, Kaliumchlorid, Magnesiumsalze, Brom, Jod u. s. w.). Demgemäss sind im vorliegenden Buche nicht die einzelnen Grundstoffe und Verbindungen, welche in der Technik erzeugt werden, zum Ausgangspunkt gewählt worden, sondern die verschiedenen, von der Natur gebotenen Rohstoffe, an welche die chemischen Betriebe anknüpfen. Nicht die einzelnen Producte und ihre Gewinnung, sondern die einzelnen Industrien mussten beschrieben werden, um ein möglichst anschauliches Bild von der Industrie als solcher, von dem Ineinandergreifen ihrer einzelnen Zweige und deren Entfaltung zu entwerfen. Dadurch ist freilich unmöglich geworden, die dem Leser geläufigste Eintheilungsweise, wie sie in den Lehrbüchern der allgemeinen Chemie üblich ist, festzuhalten. Dieser Unbequemlichkeit wird ein ausführliches Register, sowie ein (dem II. Bande beigegebenes) nach der chemischen Systematik angelegtes Inhaltsverzeichniss zu begegnen suchen. — Zur leichteren Uebersicht ist jede einzelne Industrie (jedes Capitel) in vier Abschnitten behandelt: Den Hauptheil bildet die eigentliche Fabrikation; ihr geht voran die

Besprechung des betreffenden Rohstoffs, ihr folgt die chemische Aufsicht (über Rohstoff, Betrieb und Product). Die Erzeugnisse und ihre Verwendung sind als Ziel und Zweck der Industrie jedesmal an der Spitze des Capitels behandelt worden. — Da, wo ein Betrieb etwas verwickelt erschien, wurden die Hauptpunkte desselben, um mit einem Blicke übersehen werden zu können, in eine stammbaumartige Tabelle zusammengefasst. — Die einzelnen Industrien sind, soweit als möglich, nach der Gleichartigkeit oder Verwandtschaft der Rohstoffe, an die sie anknüpfen, gruppirt (z. B. die Verarbeitung der Erze, der Alkali-, der Thonerdeverbindungen liefernden Rohstoffe). Weiter wurden die Gleichartigkeit der Verarbeitung (z. B. trockene Destillation), so weit es möglich war auch die Zusammengehörigkeit der Producte (z. B. der Farbstoffe) bei der Eintheilung berücksichtigt. — In jeder natürlichen Gruppe von Industrien (jedem Abschnitt) ist versucht worden, die leitenden, allgemeinen Gesichtspunkte in einer allgemeinen Betrachtung zusammenzufassen und hervorzuheben. Die Ausdrucksweise in der letzteren durfte nicht so knapp sein wie in den Einzelbeschreibungen. Ferner mussten, um das Buch gleichzeitig zum Nachschlagen und zum Studium brauchbar zu machen, häufig Thatsachen aus diesen in jenen wiederholt werden.

Der I. Band behandelt die Darstellung der in andere Theile der chemischen Industrie wandernden und dort weiter zu verarbeitenden Rohproducte (s. lithographirte Tafeln vor Seite 1), der II. wird die Fabrikation der dem allgemeinen Consum dienenden Endproducte besprechen.

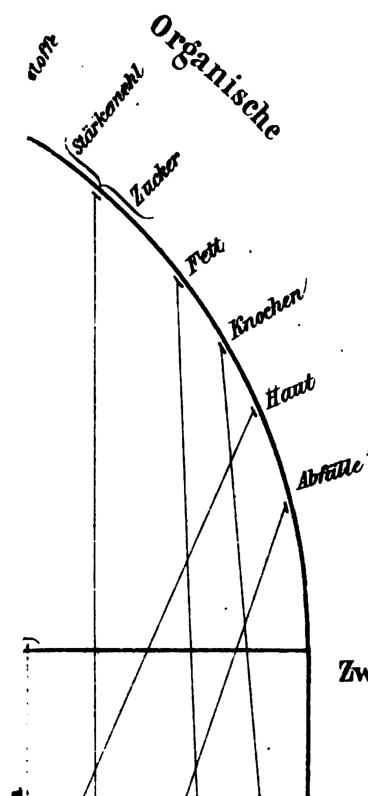
Das Hauptgewicht wurde auf die treue Wiedergabe der Wirklichkeit gelegt. Eine wesentliche Unterstützung

dabei gewährten ausser den oben genannten und verwandten Werken namentlich der Hofmann'sche Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts und die bekannten Wagner'schen Jahresberichte. — Ausserdem sind zur genauen Kenntnissnahme der neuesten Vervollkommnungen ausgedehnte Reisen unternommen, sowie mündliche und schriftliche Erkundigungen bei hervorragenden Leitern und Kennern von chemischen Fabriken eingezogen worden. Diese hier alle dankend zu nennen, würde kaum möglich sein. Besondere Verpflichtung fühlt der Unterzeichnete gegenüber seinen Freunden Dr. Paul Wagner in Darmstadt, Dr. Herm. Weppen in Blankenburg, Apotheker E. Jahns und Dr. F. Frerichs in Göttingen, welche die letzte Correctur von Manuscript und Druckbogen, an der der Verf. durch Krankheit theilweise verhindert war, gütigst übernahmen. Dr. Frerichs hat zugleich die im Buche enthaltenen neuen Zeichnungen *) ausgeführt. Auch den Herren Professor H. Hübner und Professor K. Kraut, sowie namentlich Herrn Bergassessor Biewend in Clausthal bin ich für ihre freundlichen Rathschläge sehr dankbar.

Göttingen im September 1876.

Jul. Post.

*) Von sämmtlichen Abbildungen sind Photogramme zur Darstellung durch das Sciopticon von Romain Talbot, 68, Auguststrasse, Berlin, zu beziehen.



Zwischenproducte
Hülfsstoffe.

Einleitung.

Technologie ist die Lehre von den Gewerben, von der Industrie, d. h. die Darlegung der Verarbeitung der von der Natur gegebenen Rohstoffe zu Gegenständen des nützlichen Gebrauches (Gütern). — Die Verwandelungen von vorwiegend mechanischer Art: Umgestaltungen oder Umformungen (z. B. Bearbeitung von Holz zu Geräth, von Blei zu Röhren) behandelt die mechanische Technologie, die Verwandelungen von vorzugsweise chemischer Natur (z. B. Ueberführung des Holzes in Essig, des Bleies in Bleiweiss) die chemische Technologie.

Die chemische Industrie stellt ihre Producte dadurch dar, dass sie ihr gebotene Rohstoffe oder Producte meistens unter Zuhülfenahme von Wärme nach chemischen Grundsätzen unter einander in Reaction treten lässt.

Selten wird das dem allgemeinen Verbrauch dienende Erzeugniss in einem Acte (einer Fabrik) aus dem von der Natur gelieferten Rohstoff fertig dargestellt. Wie in der mechanischen Industrie so fabricirt auch hier eine Reihe von Gewerben Roh- oder Halbproducte, eine andere setzt diese unter sich oder mit anderem Rohstoff in Reaction und gewinnt Endproducte. Dem entsprechend wird nach einem allgemeinen Theile zuerst die Darstellung der Rohproducte und dann die der Endproducte behandelt werden.

Die nebenstehende Tafel giebt durch Aufführung der wichtigeren chemischen Fabrikationen ein Bild ihres oft sehr verwickelten Ineinandergreifens.

Im Kopf der Tabelle sind Rohstoffe der anorganischen und organischen Natur, am Fuss derselben die hauptsächlichsten Endproducte genannt. Die erste und zweite Horizontalreihe zeigen die Rohproducte, welche unmittelbar aus den Rohstoffen gewonnen werden und zur weiteren Dar-

stellung der Endproducte dienen. Vier derselben, nämlich Koks, Holzkohle, Schwefelsäure und Kalk, bilden die Grundlage der gesammten chemischen Industrie, da wenigstens eines von ihnen zur Gewinnung eines jeden der übrigen Rohproducte und aller Endproducte aus den Rohstoffen unentbehrlich ist. Sie sind deshalb für sich mit der Bezeichnung „Zwischenproducte" (Hülfsstoffe) in der ersten Horizontalreihe aufgeführt.

Der Raum zwischen den Reihen der Rohstoffe, Zwischen-, Roh- und Endproducte ist zu Andeutungen über die von der Industrie ausgeführten Umwandelungen benutzt.

Der die gesammte Industrie leitende Gesichtspunkt ist der durch die Concurrenz gebotene öconomische*), d. h. das Streben, höchst wirthschaftlich zu arbeiten, an Material zu sparen, den durch Abfall entstehenden Verlust möglichst einzuschränken, um die Ausbeute möglichst gross zu machen. Die chemische Industrie sucht daher nach Reactionen und erfindet Apparate, durch welche einerseits ergiebige Rohstoffquellen erschlossen werden, der Abfall (als Nebenproduct) wieder verwerthbar und anderseits an Betriebskosten, namentlich an Wärme, gespart wird.

So hat man neuerdings aus Abfällen (Sägespähne, Horn, Kleie) mit Hülfe von Aetznatron und Schwefel Farbstoffe (Croissant und Bretonnière) dargestellt, ist bemüht, aus der Atmosphäre den Stickstoff (zur Ammoniakdarstellung, s. d.) und den Sauerstoff (zur Lichterzeugung, s. d.) zu gewinnen. Die bis vor Kurzem unbeachteten

---

*) Bei jeder menschlichen Production handelt es sich um 1) die möglichst vollkommene Ausgestaltung eines Gedankens, 2) die Erreichung eines möglichst grossen Gewinnes. Je mehr der erstere Gesichtspunkt vorwiegt, um so mehr wissenschaftlicher oder künstlerischer, je mehr der letztere, um so mehr geschäftlicher Art ist die Leistung. — Weil die Industrie in erster Linie vom ökonomischen Princip geleitet wird, hat z. B. Dumas mit seinem bekannten Ausspruche, der Uebergang von der Kerzen- und Lampen-Beleuchtung zu der mittelst Gas sei ein Rückschritt, unrecht, weil dadurch ein billigeres Material als Lampenöl und Kerzenmasse, nämlich Steinkohle, zur Beleuchtung herangezogen wurde und die Bedienung und Instandhaltung von Gasflammen weniger Unbequemlichkeiten und Kosten verursacht, als die irgend einer anderen. (Erst in neuester Zeit ist für einige Verhältnisse dem Leuchtgas im Petroleum ein Concurrent erwachsen.) Man wird daher stets der umständlicheren Herstellung eines Productes den Vorzug geben, wenn dasselbe billiger, als das auf einfachere Weise, aber aus theuererem Rohstoff gewonnene zu stehen kommt.

Abfälle von der Schwefligsäureanhydridgewinnung (Kiesabbrände) werden auf Kupfer, Eisen, Silber und Gold verarbeitet. — Planmässige Anordnung bei der Ausführung der Verfahren (z. B. beim Auslaugen, s. d.), Vermeidung von selbst regelmässigen Betriebsstörungen (Arbeit bei Tag und Nacht), möglichst vollständige Ausnützung des Brennstoffs (z. B. durch Regenerativfeuerung, s. d.) bezeichnen den öconomischen Fortschritt.

Die Industrie wird in ihrem Streben häufig durch verschiedene Umstände, wie unbequeme Besteuerungsverfahren (viele ihrer Erzeugnisse gehören zu den höchst besteuerten, z. B. Kochsalz, Zucker, Spiritus, Bier u. s. w.), verkehrte Zumuthungen der Consumenten u. A. gestört.

So gebietet gegenwärtig in Preussen die Besteuerungsart der Spiritusgewinnung das mit Alkoholverlust verbundene Dickmaischen und in Folge davon den Ausschluss des technisch geeignetsten Rohstoffs, der nicht zur Zuckergewinnung gebauten Zuckerrübe. — In einigen Gegenden, namentlich in Belgien, wird in grosser Menge Candiszucker begehrt, dessen Darstellung kostspieliger als die des gewöhnlichen Zuckers ist und keinerlei Vorzüge vor diesem besitzt. — Das ungebildete Publicum verlangt indirect, dass der Seifensieder, der Farbenfabrikant sein Erzeugniss mit werthloseren Stoffen versetze.

Allgemeiner Theil.

Die in der chemischen Industrie allgemein angewandten Verfahrungsweisen zum Vorbereiten, Einleiten und Durchführen der Vorgänge (Zerkleinern, Mischen, Sortiren, Fällen, Filtriren, Auswaschen und Auspressen der Niederschläge, Kochen, Destilliren, Auslaugen, Absorbiren, Eindampfen, Rühren u. s. w.) werden dem Wesen nach wie im wissenschaftlichen Laboratorium ausgeführt. Sie erleiden nur durch den maassgebenden ökonomischen Gesichtspunkt gewisse dem Grossbetrieb angepasste Abänderungen. Die Grundfaktoren der gesammten chemischen Industrie sind Wasser und Wärme. Kein chemisches Gewerbe ist ohne eins der beiden denkbar. Was die bewegende Kraft in der mechanischen Industrie, das leistet die Wärme in der chemischen. Auch der Entzug von Wärme (Anwendung von Kälte) dient häufig als wirkendes Mittel.

Der „allgemeine" Theil dieses Buches wird demnach

1) Die in der chemischen Industrie befolgten allgemeinen Operationen,
2) Die Darstellung eines (für manche Zwecke erforderlichen) gereinigten Wassers,
3) Die Erzeugung von Wärme,
4) Die Erzeugung von Kälte

zu besprechen haben.

1. Die in der chemischen Industrie befolgten allgemeinen Operationen.

Gröberes Zerkleinern wird mittelst Brechmaschinen, z. B. nach dem Princip der Kaffeemühle construirter und

glatter oder cannelirter Walzenpaare vorgenommen; mit diesen werden auch Früchte (z. B. Weinbeeren, mitunter Kartoffeln) zerquetscht. **Feinere Zerkleinerung** bewirkt der Kollergang.

Zwei Mühlsteine oder gleichgeformte eiserne Walzen laufen, indem sie sich um ihre Radachse drehen, um eine gemeinsame Mittelachse im engen Kreise auf einer unbeweglichen Unterlage (gleichfalls einem Mühlsteine) und zermalmen so die auf letzterem aufgehäuften Stoffe. Kleine Schaufeln, welche den Walzen folgen, führen das dem Wirkungskreise entrückte Material in denselben zurück. Ein rechenartiges Instrument, gleichfalls mit umlaufend, verhindert die Anhäufung an einzelnen Punkten.

Auch durch Kugeln, die mit dem betreffenden Material in wagerecht liegenden Cylindern bewegt werden, zerkleinert man (z. B. in der Schiesspulver- und Porcellanfabrikation). Das **feinste** Product liefert der gewöhnliche Mahlgang. —

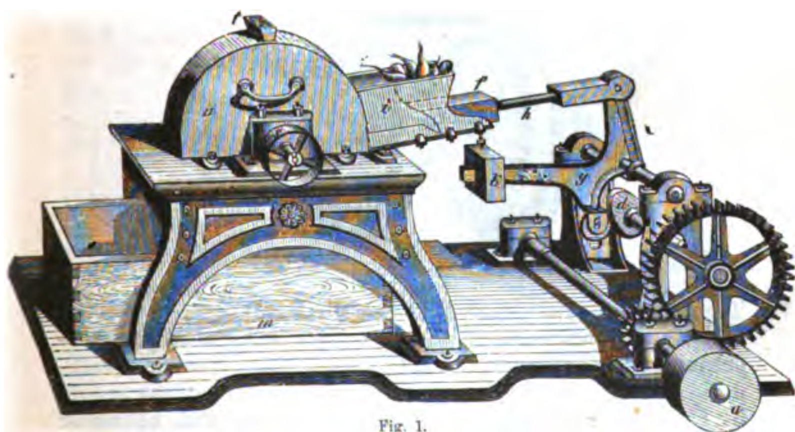


Fig. 1.

Das **Zerreiben von Früchten** zum Oeffnen der Zellen (z. B. bei der Stärke-, Zucker-, Spiritusgewinnung) geschieht dadurch (Fig. 1), dass dieselben mittelst Maschinenkraft (Poussoir) gegen einen mit Sägezähnen oder reibenförmig aufgehauenen Stahlblechen besetzten, rasch gedrehten Cylinder (Fig. 2) gepresst werden oder (nach einigen Angaben ergiebiger, in Deutschland aber nicht allgemein eingeführt) dadurch, dass man sie gegen die Wandungen eines mit solchen Sägeblättern ausgekleideten, feststehenden Hohlcylinders mit-

telst einer in der Axe desselben liegenden, mit Armen besetzten Welle schleudert (Champonnois).

Inniges **Mischen** erreicht man durch Bewegen der Stoffe in horizontal liegenden Cylindern (z. B. in der Schiesspulverfabrikation). — Sehr feinpulverige Stoffe werden in Wasser aufgeschlämmt und so durch lange Canäle geführt (z. B. in der Porcellan- und Cementfabrikation).

Die Trennung stofflich gleichartiger Körnchen von verschiedener Grösse geschieht durch horizontale, aber etwas geneigt liegende Cylindersiebe (die Siebnummer bezeichnet die Anzahl der Fäden auf einer Länge von 27 Mm. Länge); pulverförmige werden durch Schlämmung geschieden. Sie durchfliessen, in Wasser schwimmend, lange Canäle, in denen sie sich, ihrer Grösse entsprechend, nach einander absetzen. Auch die Centrifuge (s. u.) kann zur



Fig. 3.

Trennung benutzt werden (z. B. in der Weizenstärkefabrikation). — In ähnlicher Weise werden auch **stofflich verschiedene** Substanzen von ungleichem spec. Gewicht (nachdem man sie durch Siebe in Körner gleicher Grösse gesondert hat) von einander **getrennt**. Rascher und bequemer arbeitet das Setzwerk, welches in ausgedehnter Weise zur Trennung des Erzes von der Gangart verwandt wird (s. Metallurgie). Das zu behandelnde Gemisch befindet sich sammt dem erforderlichen Wasser in einem Kasten, in welchem es durch stetigen Pumpendruck, der von unten auf die siebartig durchbrochene Bodenfläche des Kastens wirkt, immer von neuem emporgewirbelt wird. Beim Wiederniedersinken ordnen sich die Körnchen entsprechend ihrer Grösse.

Fällungen gelöster Substanzen durch Gase (z. B. des Arsens durch Schwefelwasserstoff in der Schwefelsäurefabri-

kation) werden neuerdings in der Weise vorgenommen, dass man die zu behandelnde Flüssigkeit in einem thurmartigen Behälter (s. die Abbildung bei der Schwefelsäurefabrikation) langsam herabsickern und das betreffende Gas in demselben emporsteigen lässt. Durch die unzähligen Berührungspunkte, welche die auf eine so grosse Fläche ausgebreitete Flüssigkeit dem Gase darbietet, wird sowohl die Fällung der Substanz als auch die Ausnutzung des Gases in vollkommenster Weise bewirkt.

Trennung der Niederschläge von der Flüssigkeit und **Auswaschen** derselben wurde früher ausschliesslich in langwieriger und unbequemer Weise durch Absitzenlassen in Bottichen, die seitlich in verschiedener Höhe mit verschliessbaren Abflussöffnungen versehen waren, ausgeführt. Es geschieht dies jetzt fast allgemein, wenigstens für gröbere Niederschläge und da, wo grosse Mengen derselben von wenig Flüssigkeit getrennt werden sollen, durch die Centrifuge (z. B. in der Stärkefabrikation). Dieselbe, einer der wichtigsten Apparate für die chemische Industrie (Fig. 3), besteht aus einem niedrigen, an seinen Seitenwandungen siebartig durchlöcherten, oben offenen Cylinder, der durch Maschinenkraft mit grosser Geschwindigkeit (1200—1500 Umdrehungen in der Minute) um sich selbst gedreht wird. Dabei wird die in die Centrifuge gefüllte Masse gegen die Wandungen geschleudert, die flüssigen Theile durchdringen die feinen Löcher der letzteren und werden von einem, die Centrifuge umgebenden, feststehenden Behälter aufgenommen, um aus diesem abgelassen zu werden; die festen werden zurückgehalten und

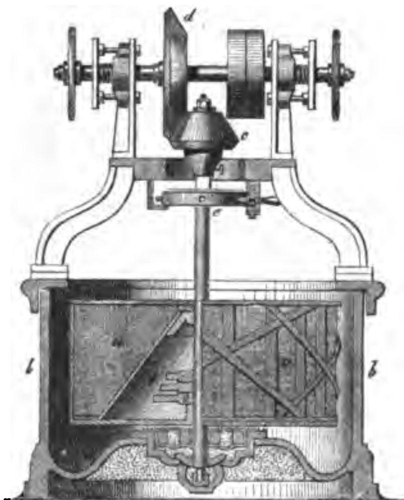


Fig. 3.

finden sich nachher, entsprechend ihrer Korngrösse oder verschiedenen Dichte an der inneren Wandung geschichtet.

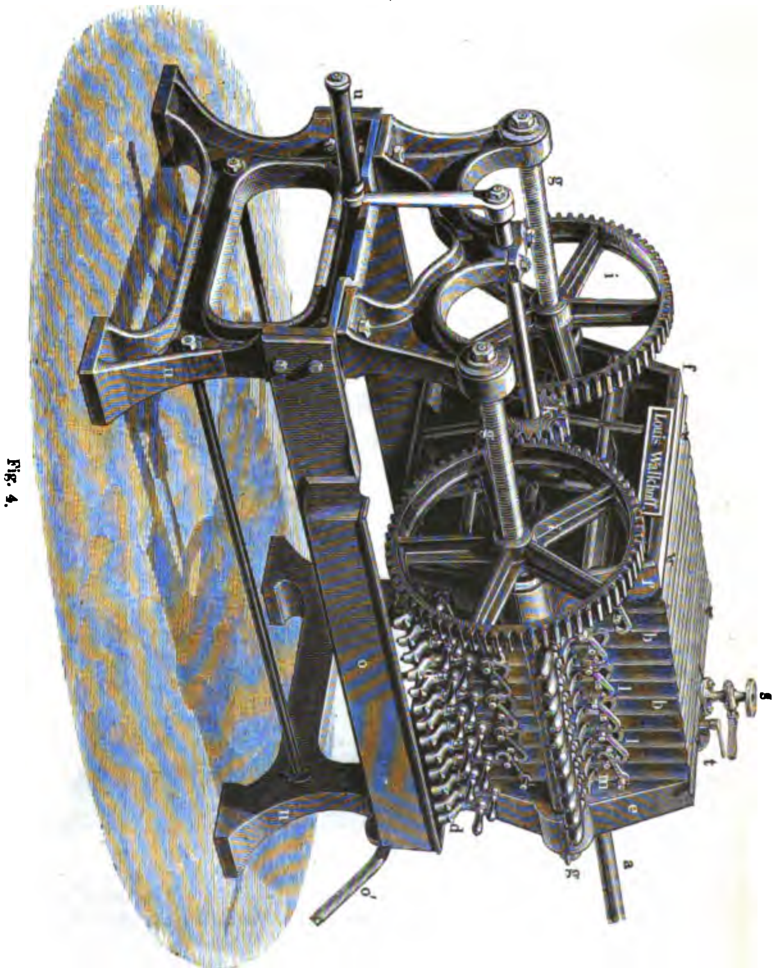


Fig. 4.

— Wird die letztere mit Geweben ausgelegt, so hält sie auch feinere Stoffe (z. B. Weizenstärke) zurück. Für die

Abscheidung **sehr feiner** Niederschläge, die in viel Flüssigkeit vertheilt sind (z. B. in der Porcellan-, Zucker-, Paraffin-, Anthracen- und vielen anderen Industrien) dient die Filterpresse (Fig. 4 und 5, S. 8 und 9), ein System mit einander in Verbindung stehender, schmaler Hohlräume, deren Breitseiten siebartig durchlöchert sind. In diese wird mittelst Dampfdruck die zu filtrirende Flüssigkeit gepresst. Dieselbe trifft an den fein durchlöcherten Wandungen auf Drahtnetze, über welche Leinewand ausgespannt ist; durch diese dringt die Flüssigkeit, der Niederschlag dagegen wird zurückgehalten.

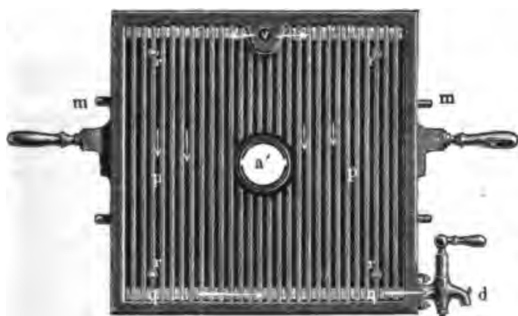


Fig. 5.

Je ein Paar, in der Regel viereckige Eisenplatten (Fig. 5), die einander senkrecht gegenüberstehen, bilden jedesmal einen solchen etwa 20—30 Mm. weiten Hohlraum. Sie sind cannelirt, so dass die durch die Presstücher gedrungene Flüssigkeit leicht an ihnen herabrinnen kann. Eine grössere Anzahl solcher Plattenpaare ist in einem geeigneten Gestell derart befestigt, dass durch eine einfache Schraubendrehung jedes Plattenpaar dicht zusammengebracht (es bildet dann den Hohlraum) oder von einander entfernt werden kann; das erstere geschieht, wenn die Presse benutzt werden soll, das letztere, um den in Gestalt fester Kuchen abgeschiedenen Niederschlag herausfallen zu lassen. Alle Platten besitzen in der Mitte ein rundes Loch, welches sich in dem ganzen zusammengeschobenen System zu einem Canal gestaltet, durch welchen die Flüssigkeit eintritt, um sich von hier aus durch alle Hohlräume hindurch zu vertheilen. Sind die letzteren mit den abzuscheidenden festen Bestandtheilen angefüllt, so kann man (aber nicht sehr leicht ausführbar) noch Dampf oder Wasser durch denselben, um ihn auszuwaschen, hindurch pressen.

Neuerdings filtrirt und wäscht man auch die Niederschläge, namentlich solche, die sich in sauren Flüssigkeiten

befinden (z. B. in der Schwefelsäurefabrikation), durch Luftdruck. Ein Vacuum saugt durch Schichten von feinem Kies und derartigem Material, welches in den Filtrirkästen auf einer gelochten Bleiplatte geschichtet ist, die Flüssigkeit (Säure, nachher Waschwasser) fort, während der Niederschlag, fast trocken, von der erwähnten Schicht zurückgehalten wird.

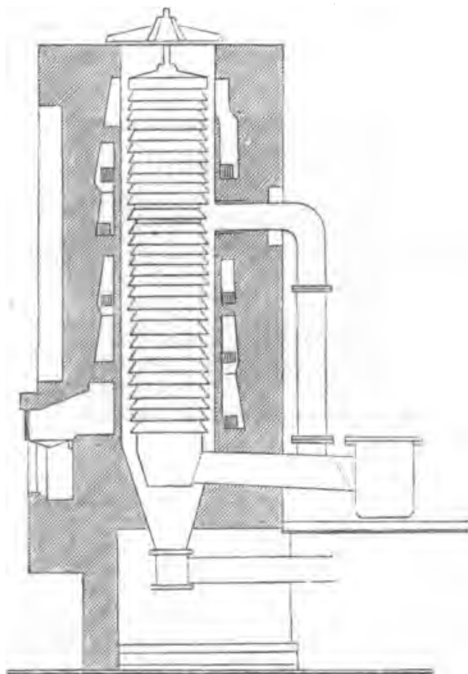


Fig. 6.

Das **Pressen** der Niederschläge wird meistens hydraulisch ausgeführt.

Trockene Destillationen nimmt man in liegenden oder stehenden, vom Feuer umspielten Retorten vor. (Beiderseitig geschlossene, mit Abzugseinrichtungen versehene Röhren, von rundem oder ovalem Querschnitt, aus Eisen oder feuerfestem Thon.) Dieselben sind um so kleiner, je

höhere Temperatur erforderlich ist (z. B. in der Zink- und Phosphor-Destillation benutzt man kleinere als in der von Holz- und Steinkohle). Für trockene Destillationen bei niedriger Temperatur, z. B. von Braunkohle, verwendet man neuerdings, um einen continuirlichen Betrieb zu ermöglichen, auch wohl schachtofenartig geformte Retorten (Fig. 6). Diese sind unten durch ein Klappensystem (zur Beseitigung des Rückstandes), oben durch einen, von dem Material selbst gebildeten Haufen geschlossen. In dem Maasse, als man durch Oeffnen jener unteren Klappe Material herausfallen lässt, rutscht frisches von oben nach.

Bei der **Destillation von Flüssigkeiten** wird fast stets die für die Dampfbildung verbrauchte Wärme zur Vorwärmung neuer, für die Destillation bestimmter Flüssigkeitsmengen wieder verwerthet, indem man die letzteren zur ersten Kühlung der Dämpfe (Anwendung von Schlangenröhren) benutzt.

In neuester Zeit verwendet man planmässige Kühleinrichtungen (z. B. in der Bier- und Spiritusgewinnung). Der zu kühlende Stoff durchfliesst ein Schlangenrohr, welches von einem weiteren umgeben ist, in dem das Kühlungsmittel (Wasser) ihm entgegenströmt.

Wo es sich neben der Destillation gleichzeitig um *Trennung von Stoffen verschiedenen Siedepunktes* handelt (z. B. in der Spiritusfabrikation, Steinkohlentheerverarbeitung), erspart man weitere, zur Reinigung des ersten Destillats erforderliche Destillationen, indem man diese gleich in die erste mit einschiebt.

Entweder kühlt man den Dampf zunächst gerade so weit ab, dass nur die höher siedenden Theile wieder flüssig werden, die niedriger siedenden zunächst dampfförmig bleiben (*Dephlegmation*), oder man lässt die heissen, der Blase entsteigenden Dämpfe das erste Destillat durchstreichen, dasselbe dadurch zum Sieden bringen und so zum zweiten Male destilliren. Dabei entweichen nur die flüchtigsten Theile, die minder flüchtigen bleiben zurück (*Rectification*).

Beim **Ausziehen** fester Stoffe **durch Flüssigkeiten** (in der Regel Wasser) oder **durch Dämpfe**, stellt der ökonomische Betrieb zwei einander scheinbar widersprechende Anforderungen: 1) soll der auszuziehende Stoff so viel wie irgend möglich erschöpft werden — dazu gehören grosse Mengen des Lösungsmittels —, 2) soll möglichst wenig Lösungsmittel verwandt werden, um nachher möglichst wenig

wieder verdampfen, d. h. thunlichst wenig Brennmaterial verwenden zu brauchen. Man genügt beiden Forderungen dadurch, dass man ein und dieselbe Lösung nacheinander mit verschiedenen, bereits öfter ausgelaugten Materialmengen in der Weise in Berührung bringt, dass immer eine noch wenig gesättigte und somit sehr aufnahmfähige Lösung zunächst mit beinah schon erschöpftem Material zusammentrifft, dass sie aber in dem Maasse, als sie sich sättigt und dadurch von ihrer Lösungsfähigkeit verliert, mit immer reicherem, noch wenig ausgelaugtem Material in Berührung kommt. So wirken immer dünne, d. h. wirksame Laugen auf beinahe erschöpftes, d. h. schwierig auszulaugendes, dagegen fast gesättigte und somit weniger wirksame Laugen auf das reichste, d. h. leicht auszulaugende Material. Lösung und Auslaugematerial gehen einander fast immer entgegen (systematisches, methodisches Laugen).



Fig. 7.

Zur Ausführung dienen häufig Systeme von Gefässen mit eingelegten Siebdoppelboden, welche terassenförmig aufgestellt sind und untereinander in Verbindung stehen. Das Lösungsmittel (Wasser) steigt, indem es sich sättigt, von Gefäss zu Gefäss hinab, das Material in dem Maasse als es erschöpft wird von Gefäss zu Gefäss empor, d. h. es wird hinaufgeschafft. — Da das Material durch jede Bewegung zusammengerüttelt wird und dadurch an Zugänglichkeit für das Lösungsmittel verliert, da häufig die Berührung mit der atmosphärischen Luft den betreffenden Stoff schädigt, so hat man, um den auszulaugenden Stoff ungerührt und stets durch Lauge bedeckt in demselben Bottich zu lassen (nach Schanks) (Fig. 7), die Laugenbottiche (4—8 an der Zahl) in eine Ebene gelegt. Das Niveau der Laugen steht in denselben aber nicht gleich hoch. Es ist am niedrigsten in dem fast gesättigte also spec. schwerste Lauge enthaltenden Behälter, am höchsten in dem mit frischem (spec. leichtestem) Wasser

versehenen (Gesetz der communicirenden Röhren). Die Fortbewegung der Flüssigkeit durch die Gefässe hindurch geschieht in der Weise, dass man auf dem Spiegel der Lauge in demjenigen Gefässe, welches fast erschöpften Stoff und am wenigsten gesättigte Lauge enthält, z. B. in A Fig. 7, einen Druck wirken lässt. Dieser treibt die Lauge aus A in einem Rohre empor, welches senkrecht in dem Gefässe steht und mit der Eintrittsöffnung für die Lauge unter dem Siebboden (bei o) mündet. Das Rohr besitzt am oberen Theil einen kurzen, horizontalen Ansatz (a), welcher die emporgestiegene Flüssigkeit in den benachbarten Bottich überführt. Man giebt den Druck in A dadurch, dass man auf den Spiegel der in ihm enthaltenen Flüssigkeit (durch r‴) Wasser fliessen lässt. Durch Erhöhung des Niveau wird dann die Lauge aus dem Behälter A in den zweiten (B) getrieben. Dort wirkt sie wie das zugeflossene Wasser in A, d. h. sie übt einen Druck auf die Lauge in B aus. Die schwammige Beschaffenheit des Auslaugematerials, sowie der Umstand, dass die in B enthaltene Lauge concentrirter und somit specifisch schwerer als die aus A neueintretende ist, gestattet fast keine Mischung der beiden. Vielmehr treibt die aus A kommende neue dünne Lauge die in B enthaltene gesättigtere durch das auch in diesem (wie in jedem der vier) Behälter angebrachte Ueberführungsrohr (b) vor sich her in den nächstfolgenden Behälter (C), aus diesem weiter in den nächsten (D), so dass der auf den Spiegel des ersten Gefässes geübte Druck die Flüssigkeit aus jedem Bottich in den nächstfolgenden schafft und dadurch alle Laugen durch weniger gesättigte ersetzt. Aus dem letzten Gefäss fliesst die reiche, siedwürdige Lauge durch einen im untersten Theile desselben angebrachten Hahn (wie m in B) ab. — Da das Material den ganzen Laugenprocess hindurch in demselben Bottich verbleiben soll, so muss jeder zum ersten, zweiten, dritten etc. auch zum letzten gemacht werden können. Dies wird dadurch ermöglicht, dass jedes Gefäss nicht nur durch ein Uebersteigerohr mit seinem Nachbar in Verbindung gesetzt werden kann, sondern dass sich über jedem auch noch ein Wasserhahn (r, r′, r″, r‴) und am untersten Theile eines jeden Gefässes, unter dem Siebboden mündend, ein Abflusshahn (m, n) für die siedwürdige Lauge befindet. — Dieses in der Sodafabrikation herausgebildete Verfahren findet in dieser die ausgedehnteste Verwendung.

Auch bei der **Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten,** namentlich Wasser (z. B. Salzsäure bei der Sulfatbereitung, Ammoniak bei der Leuchtgasfabrikation) verfährt man einfach dadurch systematisch, dass man das Gas in einem thurmartigen Gefässe*), welches mit Koksstücken gefüllt oder gelochten Scheiben (deren Löcher nicht übereinanderstehen) ausgesetzt ist und in welchem langsam Wasser herabrieselt, emporsteigen lässt. Das Wasser wird

*) Koks- oder Regenthurm siehe Fig. bei der Leuchtgasgewinnung.

somit durch ein Segner'sches Rad oder eine ähnliche Einrichtung auf der Spitze des Thurmes gleichmässig über die oberste Koksschicht vertheilt; es ist so gezwungen, sich über eine grosse Fläche in ganz dünner Schicht auszubreiten und dem ihm entgegenkommenden Gase sehr viele Berührungspunkte darzubieten. Auf dem mannigfach verschlungenen Wege mit immer neuen Mengen absorbirend wirkenden Wassers in Berührung tretend, steigt das Gas langsam empor. Das Wasser wird beim Niederfliessen immer gesättigter, begegnet aber auch immer grösseren, reicheren Mengen des zu verschluckenden Gases. Anderseits finden die bis zur Spitze des Thurmes durchgedrungenen Gasmengen dort frisches, am kräftigsten absorbirendes Wasser, welches sie vollends verschluckt.

Zur einfachsten **Herstellung einer heiss gesättigten Lauge,** namentlich der eines Salzes behufs Umkrystallisation (z. B. Alaun) breitet man das zu lösende Material haufenförmig auf einem Siebboden aus, und lässt durch diesen heisse Dämpfe in den Haufen eindringen, die heissgesättigte Lauge fliesst unter ihm ab.

Die **Concentrirung wässriger Lösungen** (eine der ausgedehntesten Ausführungen) kann bis zu einem gewissen Grade durch freiwillige Verdunstung (Gradirung) bewirkt werden. Man wendet dies Verfahren nur bei Lösungen an, die zu verdünnt sind um das Eindampfen bezahlt zu machen (nicht siedwürdig). Die Flüssigkeit (z. B. Soole) wird, um Wind und Wärme der Atmosphäre möglichst ausgedehnt auf sie wirken zu lassen, auf grosse Flächen ausgebreitet. Diese sind entweder vertical (Salzgärten in der Nähe des Meeres), oder (wirksamer) horizontal: Die dünnen Laugen sickern wiederholt (immer an der Windseite) auf Terassen, über Dächer der Fabrikgebäude, am meisten an hohen Dornwänden (Tröpfelgradirung, diese am wirksamsten), auf welche man sie emporgepumpt hat, hinab. In dem Maasse wie die Concentration wächst, wird die Verdunstung schwächer, macht dann nicht mehr die Kosten des Pumpens, nun aber die des Eindampfens bezahlt (die Lauge ist siedwürdig). Das **Abdampfen** geschieht am rationellsten so, dass die Flamme der dazu bestimmten Feuerung unmittelbar über die in einem weiten, flachen Behälter (Pfanne) befindliche Flüssigkeit hinstreicht (oberschlägige Feuerung). So wird

die Wärme der Flamme nicht nur am vollständigsten ausgenutzt, sondern vermöge des starken Zuges fortwährend auch die Luft über der verdampfenden Flüssigkeit erneuert und dadurch vermieden, dass, wie dies bei den von unten her auf die Pfanne wirkenden Feuerungen der Fall ist, die Verdunstung durch die Gegenwart einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre verlangsamt werde. Weil die Flamme Flugasche und Verbrennungsgase mit sich führt und an die Flüssigkeit abgiebt, so ist häufig die unmittelbare Berührung mit derselben (Benutzung von Flammenöfen) unzulässig. Man lässt die Flamme dann von unten auf die Sohle der Pfanne wirken (unterschlägige Feuerung). Der letzteren giebt man häufig eine viel Oberfläche bietende Form (z. B. Sattelpfannen). Neuerdings verdampft man sehr viel mittelst gespannten Dampfes. Derselbe durchzieht die Flüssigkeit in einem vielfach gewundenen Schlangenrohre, welches häufig ein integrirender Theil des Dampfkessels selbst ist. Es wird dasselbe derart geneigt, dass alles bei Beginn des Verfahrens sich etwa verdichtende Wasser in den Dampfkessel zurückfliesst. Auf diese Weise ist gewissermassen ein Stück Dampfkessel in das Verdampfungsgefäss hineingelegt.

Um beim Abdampfen, überhaupt beim Kochen von Lösungen zu verhindern, dass sich etwa ausgeschiedene Niederschläge am Boden festsetzen und die Unbequemlichkeit des Pfannensteins verursachen, hängt man wohl in der Mitte solcher Gefässe an Ketten eine mit feinen Löchern versehene Schale oder einen Eimer (Pfuhleimer) auf. In diesem sammeln sich die niederfallenden Substanzen (es kocht im Pfuhleimer nicht) und können gelegentlich beseitigt werden.

Versuche, Flüssigkeiten durch Ströme heisser Gase, die man durch sie hindurchführt, einzudampfen, haben nur da Eingang gefunden, wo solche gerade zur Verfügung stehen, und doch entwärmt werden müssen.

In der Schwefelsäurefabrikation z. B. rinnt in einem, nach dem Prinzip des Koksthurmes construirten Apparate (Gloverthurm), die zu concentrirende Schwefelsäure langsam hinab. Ihr strömt aus dem Ofen, welcher Schwefligsäureanhydrid entwickelt, dieses heisse Gas unaufhörlich entgegen und entzieht ihr so viel Wasser, dass eine sehr concentrirte Säure den Apparat verlässt.

Da wo die einzudampfende Flüssigkeit (z. B. Zuckersaft, Glycerin) bei der Siede-Temperatur des Wassers Zersetzung erleidet, verdampft man im luftverdünnten Raume (Vacuum-Apparat). Die Luftverdünnung (Evacuirung)

wird bewirkt: 1) durch rasche Verdichtung des dem Apparate entströmenden Dampfes mittelst Wasser, 2) durch Beseitigung des Verdichtungswassers mittelst eines mehr als barometerlangen Rohres, 3) (meistens) durch eine Luftpumpe; in der Regel durch mehrere dieser Mittel gleichzeitig. Die Erwärmung geschieht stets durch Dampf, und zwar reicht häufig wegen der durch die Evacuirung bewirkten Erniedrigung des Siedepunktes auch Dampf von niedriger Temperatur, wie er z. B. bei Hochdruck-Dampfmaschinen fortwährend abfällt (Retourdampf), schon aus.

In sinnreicher Weise sind oft mehrere Vacuumapparate (in der Regel zwei) derart mit einander verbunden, dass die am letzten saugende Pumpe noch eine Erniedrigung des Siedepunktes im ersten bewirkt, so dass derselbe vom ersten bis zum letzten fortschreitend abnimmt. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, den aus dem ersten Apparate entweichenden Wasserdampf, der vielleicht 80° C. warm ist, zur Verdampfung der Flüssigkeit in dem nächstfolgenden, in welchem der Siedepunkt vielleicht 60° C. beträgt, den aus diesem entweichenden wiederum für den weiterfolgenden und so fort zu verwenden (Robertson-Apparat). Die zu verdampfende Flüssigkeit wird dann nach und nach aus dem ersten in den zweiten, aus diesen wenn nöthig in den dritten gesogen, so dass sie in dem Maasse als ihre Concentration und damit ihre Zersetzlichkeit zunimmt, unter immer niedrigerem Drucke verdampft wird.

Das Durchrühren von Flüssigkeiten (z. B. Maische) bewirken mechanische, von Maschinenkraft getriebene Rührer. In der Mitte des Bottichs dreht sich eine Axe mit Flügeln, (häufig derart, dass ein Rührer sich in horizontaler, ein anderer in verticaler Richtung bewegt). Wo die Art der Flüssigkeit die Anwendung von Metallrührern nicht gestattet (z. B. bei Säure), presst man anhaltend Wasserdampf oder atmosphärische Luft durch das betreffende Medium.

Zur Hebung fester Stoffe bedient man sich der Paternosterwerke oder ähnlicher Einrichtungen. Flüssigkeiten werden gepumpt. Säuren hebt man wohl durch Kautschukpumpen, weit mehr aber, überhaupt für alle solche Zwecke, bei denen die Art der Flüssigkeit das Pumpen erschwert, durch sogen. Montejus-Apparate (Fig. 8) nach dem Prinzip der Spritzflasche. Ein in der Regel versenkter, luftdicht verschliessbarer Kessel nimmt die zu hebende Flüssigkeit auf. Dieselbe kann nur durch ein am Boden des Montejus mündendes Rohr entweichen. Dieses führt sie daher, sobald ein kräftiger Druck (gespannter Dampf, seltener gepresste Luft) auf ihren Spiegel wirkt, an den gewünschten Ort.

Beim Verdampfen, häufig auch beim Destilliren von Flüssigkeiten und in andern Fällen bewirkt man Constanz des Niveau entweder durch Einrichtungen, welche auf dem Prinzip der Mariotte'schen Flasche beruhen (ein continuirlich wirkender,

von dem Niveau der Flüssigkeit nach Bedürfniss selbstthätig geöffneter oder geschlossener Heber), oder dadurch, dass ein von der Flüssigkeit getragener Schwimmer (s. Abbild. bei der Schwefelsäure-Fabrikation) durch einen an ihm befestigten Hebelarm den Zuflusshahn mehr oder weniger öffnet und schliesst. Je niedriger das Niveau wird, um so weiter öffnet sich die Ausflussöffnung; in dem Maasse aber, als sich das Gefäss füllt, wird der Schwimmer gehoben und in demselben Maasse der Hahn mehr und mehr geschlossen.

Chemisch-technische Bestimmungen. Jeden rationellen Betrieb verfolgt, vom Rohstoff bis zum Endproduct, eine auf chemischem oder physikalischem Wege vollzogene Prüfung. Dabei kommt es, neben einem mehr oder minder grossen Grade von Genauigkeit, auf rasche und bequeme Ausführung an. Man benutzt deshalb für die chemischen Bestimmungen wo möglich die maassanalytische Methode. Die Probeflüssigkeiten sind gewöhnlich so gestellt, dass das für eine bestimmte Menge Substanz verbrauchte Volumen derselben ohne weitere Rechnung den Procentgehalt des zu prüfenden Körpers angiebt. — Von den physikalischen Prüfungsmethoden sind die fast in jedem Betriebe, in dem Flüssigkeiten behandelt werden, angewandten, die der Bestimmung des specifischen Gewichtes. Man benützt zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten allgemein das Aräometer mit der vielfach veränderten, neuerdings durch Kolb wieder einheitlich festgestellten Scala von Beaumé. Der 0-Punkt der letzteren entspricht dem Volum-Gewicht des Wassers bei 0° C. 66° B. entsprechen dem Volum-Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei 15° C. (specifisches Gewicht = 1,842).

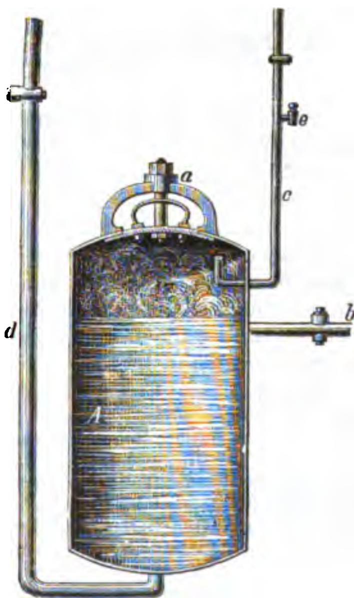


Fig. 8.

Das Verhältniss von Graden Beaumé zum specifischen Gewicht ist: $d = \frac{G}{G - n}$, worin d das specifische Gewicht, G das Gewicht des Aräometers, folglich auch des von dem Aräometer verdrängten Wasservolums, n das Gewicht des durch n Scalatheile verdrängten Wassers bedeutet. Für das in der Schwefelsäurefabrikation gebrauchte Aräometer ist G = 144,3, folglich $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$.

Viele Industrien besitzen ihre besonderen Aräometer (z. B. Alkoholometer, Saccharometer).

2. Reinigung des Wassers für technische Verwendungen.*)

Art der Verunreinigung. Das von der Natur gelieferte Wasser enthält theils in aufgeschlemmtem, theils in gelöstem Zustande wechselnde Mengen von denjenigen Stoffen, mit welchen es in Berührung kam. Am reinsten ist Regenwasser (natürliche Destillation), dann Flusswasser [es verlor auf seinem langen Lauf durch Reibung und Erwärmung einen Theil seiner Kohlensäure und damit Carbonate, welche als Monocarbonate gelöst waren z. B. $(CO.OH.O)_2Ca = CO_2 + CO.O_2Ca + H_2O$]. Am wenigsten rein ist Quell-, beziehungsw. Brunnenwasser.

Im Wasser schwimmende Verunreinigungen werden durch Klärung, wenn nöthig (selten) durch Filtration (durch erst gröbere, dann feinere Schichten von Sand, Flusssand, Filz, Schwamm, Wolle und dergl.) beseitigt. Reicht längeres Stehenlassen zum Absitzen nicht aus, so unterstützt man die Klärung durch Zusatz von Alaun (0,025 bis 0,05 Proc.) oder ähnlich wirkenden Stoffen. [Die durch die gelösten Salze oder durch zu diesem Zwecke zugesetzte Soda abgeschiedene Thonerde umhüllt die trübenden Theile und schlägt sie niederfallend mit nieder.] Oft klären auch in gleicher Weise die zur Fällung der gelösten Bestandtheile zugesetzten Stoffe.

Von den gelösten Bestandtheilen**) sind für die meisten Zwecke allein nachtheilig die Carbonate und Sulfate

---

*) Ausführlich in Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie.

**) Der „Rhein“ führt dem Meere alljährlich so viel Calciumcarbonat zu, dass 333 Millionen Austern daraus ihre Schalen bauen können (Hagen). — Der kleine Fluss Pader in Westphalen entzieht dem Kalkgebirge in einem Jahre einen Würfel von 31 Meter Seite an Kalkgestein (Knapp).

des Calciums und des Magnesiums. Der Gehalt des Wassers an ihnen, der zwischen 0,02 und 1 Prc. (mehr als 0,1 Prc. ist schädlich) schwankt, heisst die Härte des Wassers. Diese Salze treten mit den mit dem Wasser behandelten Substanzen in unbeabsichtigte Umsetzung. Bestandtheile von Hülsenfrüchten, von Thee, von Seife, von einigen Farbstoffen geben mit Kalksalzen unlösliche Verbindungen, welche Verluste an diesen Stoffen bedingen und ausserdem dadurch schaden, dass sie Theile des Materials umkrusten und sich dadurch dem Wasser, welches in sie eindringen soll, unzugänglich machen.*) Sodann schaden die in jedem Dampfkessel beim Verdampfen des Wassers sich abscheidenden festen Krusten, welche als Kesselstein durch ihre Dicke die Wärmeleitung vom Feuer zum Wasser so erschweren, dass der dadurch verursachte Brennmaterialverlust 40 Prc. betragen kann, ja dass die metallnen Kesselwände durch die die Wärme schlecht leitenden Absätze im Kessel vom Wasser vollständig getrennt und daher oft bis zur Gluth überhitzt werden. Wenn dann die Kruste durch irgend welche Umstände Risse bekommt, durch die das Wasser eindringt, wird der Kessel in Folge plötzlicher Dampfbildung leicht explodiren. — Die als Bicarbonate gelösten Erden bedingen die vorübergehende Härte, (sie werden beim Kochen des Wassers abgeschieden, z. B. $CO.OH.OCaO.OH.CO = CO.O_2Ca + CO_2 + H_2O$), die als Sulfate gelösten die bleibende, beide zusammen die Gesammthärte.

Beseitigung der Härte beziehungsw. des Kesselsteins. 1) Auf chemischem Wege. Die vorübergehende Härte wird am einfachsten beseitigt durch Versetzen des Wassers mit einer durch Voruntersuchung festgestellten Menge Kalkmilch, z. B. $(CO.OH.O)_2Ca + Ca(OH)_2 = \boxed{2\,CO(O_2Ca)} + 2H_2O$, u. Abziehen des Wassers von dem niedergeschlagenen Calciumcarbonat, die bleibende Härte am billigsten durch Zusatz von Bariumchlorid, z. B. $SO_2.O_2Ca + BaCl_2 = SO_2.O_2Ba + CaCl_2$. Ein Uebelstand des Verfahrens liegt darin, dass das Bariumsulfat sich schlecht absetzt. Die Beseitigung der Gesammthärte durch Destillation ist zu kostspielig; durch

*) Würde in London nur hartes Wasser gebraucht, so würden dort jährlich durch Unlöslichwerden von Seife u. A. 150,000 £, wenn zwei Drittel des Wassers hart wäre, 100,000 £ verloren gehen.

fractionirtes Ausfrierenlassen des reinen Wassers zu weitläufig. Zu theuer oder dem Material der Gefässe schädlich sind auch Fällungen durch Salmiak, Wasserglas und andere derartige Mittel. Angewandt werden wohl gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Sägespähne, deren Gerbsäure mit den Erden unlösliche, aber an der Kesselwand nicht haftende und daher wenig schädliche Verbindungen bildet. Am weitesten verbreitet ist das Verfahren von de Haën, bei dem Kalkwasser zur Beseitigung der Carbonate und Bariumchlorid zur Zersetzung der Sulfate gleichzeitig angewandt werden. Das rasch und gut fallende Calciumcarbonat reisst in 10 Minuten bis einer Viertelstunde das sonst langsam sich absetzende Bariumsulfat mit nieder, namentlich wenn das Wasser auf 35—40° (in der Regel mit Hülfe von Retourdampf) erwärmt wird. [Auf die sehr günstigen Gutachten von Karmarsch und Heeren hin vom Handelsministerium empfohlen.]

2) Auf mechanischem Wege. Um der Bildung eines Ansatzes vorzubeugen oder denselben zu erschweren, hat man den Kessel (erfolgreich) mit Fett oder Theer ausgekleidet oder durch Zusatz von schleimigen Stoffen, wie Kartoffeln, Melasse, Glycerin den sich ausscheidenden Erden eine klebrige, kleisterartige, nicht feste Krusten bildende Beschaffenheit gegeben, um sie dann von Zeit zu Zeit ohne Schädigung der Gefässe entfernen zu können. Noch nicht fest haftender Ansatz wird durch häufiges Ausblasen (Entfernung mittelst gespannten Dampfes) aus den Gefässen beseitigt.

Zur **Leitung** des Wassers dienen meistens Thon- und Eisenröhren; Thonröhren sind billig in der Herstellung und unangreifbar durch Sauerstoff, Wasser und Ammonnitrit. Eisenröhren sind jenen gegenüber durch grosse Festigkeit und wenig Masse bei grossem Kaliber ausgezeichnet. Bleiröhren (nur für kleinere Leitungen) sind am theuersten, aber ihrer Biegsamkeit und Löthbarkeit wegen sehr bequem; sie machen das Wasser nicht bleihaltig, wenn Calcium-Sulfat oder -Carbonat zugegen ist, haben aber den sehr grossen Nachtheil, dass sie leicht verletzbar sind und daher, mit Wasser gefüllt, z. B. durch Frost leicht gesprengt werden.

Die Bestimmung der Härte geschieht in der Regel nach Clark: Eine (titrirte) alkoholische Seifenlösung scheidet die im Wasser gelösten Erden als unlösliche fettsaure Verbindungen ab, (z. B. $SO_2.O_2Ca + 2C_{18}H_{36}O(ONa) = \boxed{(C_{18}H_{36}O)_2Ca} + SO_2(ONa)_2$, und gestattet, den geringsten Ueberschuss von

ihr (das Ende der Reaction) an einem, beim Schütteln entstehenden, sich fünf Minuten lang haltenden und stets wiedererzeugbaren Schaum zu erkennen. Da der Gehalt des Wassers an Erden und die verbrauchte Menge der Seifenlösung nicht genau proportional sind, so benutzt man eine von Faist*) entworfene Tabelle oder bewirkt Proportionalität durch Versetzung des zu prüfenden Wassers mit 4 Volumprocent einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, deren Wirkung man nachher in Abzug bringt. (Wilson.)

Das im Wasser vorhandene Chlorcalcium scheint das sich bildende fettsaure Calcium etwas zu lösen, während das durch das Natriumcarbonat gebildete Chlornatrium und wohl auch die Soda die fettsauren Salze vollständig fällen.

Bei der Ausführung (im Stöpselcylinder) wird im Anfange die Kohlensäure mittelst eines Glasröhrchens über der Wasserfläche fortgesogen, um eine Zersetzung der Seifenlösung durch diese auszuschliessen. Man bestimmt zuerst die Gesammthärte, darauf nach vorangegangener Abscheidung der Carbonate durch Kochen die bleibende, die Differenz beider bezeichnet die vorübergehende Härte. Der Gehalt wird in Härtegraden ausgedrückt. In Deutschland bezeichnet ein Grad = $\frac{1}{100000}$ vom Gewicht des Wassers an Calciumoxyd, in England $\frac{1}{70000}$ an Calciumcarbonat, in Frankreich $\frac{1}{100000}$ an Calciumcarbonat. Ein Härtegrad in Frankreich entspricht 0,56 Grad in Deutschland, 0,70 Grad in England.

3. Wärmeerzeugung.

Allgemeines. Von den verschiedenen von der Natur gebotenen Wärmequellen (mechanische, chemische Vorgänge) sind gegenwärtig nur die Oxydationen von Kohlenstoff, Wasserstoff (und Schwefel) und zwar deshalb ökonomisch

*) In 100 Cubikcentimetern Flüssigkeit entsprechen:

CCm. Seifenlösung	Mg. Kalkerde	CCm. Seifenlösung	Mg. Kalkerde
3,4	0,5	26,2	6,5
5,4	1,0	28,0	7,0
7,4	1,5	29,8	7,5
9,4	2,0	31,6	8,0
11,3	2,5	33,3	8,5
13,2	3,0	35,0	9,0
15,1	3,5	36,7	9,5
17,0	4,0	38,4	10,0
18,9	4,5	40,1	10,5
20,8	5,0	41,8	11,0
22,6	5,5	43,4	11,5
24,4	6,0	45,0	12,0

ausbeutbar, weil die Vegetation die dazu erforderlichen Stoffe früher bildete und noch fortwährend reichlich erzeugt: atmosphärischen Sauerstoff, Holz, Kohle u. A.

Bei der Verbrennung kohlenstoff- und wasserstoffreicher Stoffe (Brennmaterialien) liefert Kohlenstoff 8080 Wärmeeinheiten oder Calorien*), Wasserstoff 34462, (Schwefel 2601). Diese theoretische Leistung aber wird in der Praxis nicht erreicht, sondern herabgedrückt durch diejenigen Wärmemengen, welche 1) zur Erwärmung der in den Heizraum eintretenden Luft, namentlich der grossen Menge Stickstoff, sowie ferner des Brennstoffes auf die Ofentemperatur verbraucht werden. 2) a) zur Lösung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aus ihren Verbindungen im Brennmaterial und b) zur Spaltung der Sauerstoffmoleküle in wirkungsfähige Atome erforderlich sind**), 3) von den den Verbrennungsraum verlassenden Verbrennungsproducten, a) der Asche, b) dem Kohlensäureanhydrid und Wasser, 4) von der überschüssig zugelassenen Luft entführt und 5) durch die Ofenwandungen nutzlos abgeleitet werden. Ein Theil der letzteren wird neuerdings häufig wiedergewonnen. (s. u.)

Bei der Beurtheilung der Leistung einer Feuerung ist zu unterscheiden zwischen der Menge (Quantität) der entwickelten Wärme überhaupt, und der mit einer bestimmten Gewichtsmenge in einer bestimmten Zeit und auf einem bestimmten Raum entwickelten Menge von Wärme, d. h. der Höhe des hervorgebrachten Wärmegrades (Intensität der Temperatur). Die die Wärme-Quantität bedingenden Eigenschaften eines Brennmaterials heissen seine Brennkraft oder sein Wärmeeffect; (absoluter Wärmeeffect mit Beziehung auf das Gewicht, specifischer Wärmeeffect mit Beziehung auf das Volum); die die Intensität bedingenden Eigenschaften: Heizkraft oder pyrometrischer Wärmeeffect.

Die Grösse der Brennkraft eines Materials hängt ab von seinem Gehalt an nicht oder nicht vollständig mit Sauer-

---

*) Die zur Erhöhung der Temperatur von 1 Gewichtstheil Wasser (1 Kg.) um 1 Grad erforderliche Wärmemenge. Kohlenstoff liefert 8080 Wärmeeinheiten, heisst also: durch Verbrennung von 1 Kg. Kohlenstoff wird die Temperatur von 8080 Kg. Wasser um 1° erhöht.

**) Dieser Factor ist freilich auch bei der Bestimmung der Wärmeeinheiten des Kohlenstoffs und Wasserstoffs für sich nicht berücksichtigt.

stoff gesättigten oder verbindbaren Grundstoffen, in erster Linie Wasserstoff, in zweiter Kohlenstoff. Sie wird beeinträchtigt durch die Gegenwart von Wärme raubenden Stoffen (z. B. Wasser, Asche). Sie wird zur höchsten Entwickelung gebracht durch möglichst vollständige Verbrennung (z.B. des Kohlenstoffs zu Kohlensäureanhydrid, weil dabei 3—4mal so viel Wärme erzeugt wird, als bei der Bildung von Kohlenoxyd (durch Reduction des Kohlensäureanhydrids). — Die Grösse der Heizkraft eines Materials hängt ab von seiner Brennkraft, d. h. aber hier von dem Vorherrschen des Kohlenstoffes, weil dessen Verbrennungsproduct (Kohlensäure) nur etwa viermal so wenig Wärme entführt als das des Wasserstoffes (der Wasserdampf). Die specifische Wärme des Wassers ist viermal so gross wie die der Kohlensäure und diese entsteht in nicht halb so grosser Menge wie ersteres. (1 Kg. Wasserstoff liefert 9 Kg. Wasser, 1 Kg. Kohlenstoff $3^2/_3$ Kg. Kohlensäure.) Die kohlenstoffreichen Koks und Holzkohlen liefern daher höhere Temperaturen als das wasserstoff- (und sauerstoff-)reiche Holz. Die Heizkraft wird zur höchsten Entfaltung gebracht durch 1) möglichste Beschleunigung der Verbrennung. Man erreicht dieses a) durch zweckmässige Zerkleinerung des Materials (die theoretisch angezeigteste Form ist die einer feinporigen Kugel). b) Durch Einpressen der Luft in den Verbrennungsraum (durch Gebläse). 2) Vermeidung jedweder Herabstimmung der Temperatur. Man erreicht dies a) durch Zusammendrängen der Verbrennung in einen kleinen, mit schlecht wärmeleitenden Wänden versehenen Raum, damit möglichst viel Wärme an derselben Stelle auf den zu erhitzenden Stoff übergehen könne; b) durch Vorwärmung des Brennmaterials, namentlich der Luft. Die Ausbeute wurde bei der Eisenproduction durch Erwärmung der Gebläseluft um $^1/_3$ — $^1/_2$ erhöht, der Brennstoffverbrauch um $^1/_6$ vermindert. (Knapp.)

Einer Fortführung von Wärme durch die Verbrennungsgase vorzubeugen, z. B. durch langsame Beseitigung derselben, was man durch Vornahme der Verbrennung unter erhöhtem Druck erreichen könnte, ist noch nicht gelungen.

Die höchsten Wärmegrade wird man erzielen durch Verbrennung von höchst dichtem, aber pulverförmigen, zugänglich geschichteten und bereits glühend gemachten Kohlenstoff (z. B. Anthracitstaub), mit möglichst hoch erhitztem

und gepressten Sauerstoff unter erhöhtem Druck (um den Abzug der Verbrennungsgase zu verlangsamen).

Brennstoffe. Allgemeines. Der ursprünglich von der Natur dargebotene Brennstoff ist die Pflanzenfaser (im Wesentlichen Cellulose $C_6H_{10}O_5$ mit 44,45 Prc. Kohlenstoff, 6,17 Prc. Wasserstoff, 40,38 Prc. Sauerstoff), welche sich, mitunter von harzartigen und anderen kohlenstoffreichen Stoffen überzogen und durchdrungen, in reicher Menge im Holze findet. (Luftrockenes Buchenholz enthält 39,10 Prc. Kohlenstoff, 4,90 Prc. Wasserstoff, 36,00 Prc. Sauerstoff, 20,00 Prc. Wasser und Asche.) Die Heizkraft des Holzes ist aber wegen der wenig dichten Beschaffenheit und der Menge des darin enthaltenen Wassers verhältnissmässig sehr klein. Weil die Technik namentlich Brennstoffe von hoher Heizkraft bedarf, so sucht man im Holz den Kohlenstoff anzureichern und zu verdichten. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man Holz bei Luftabschluss und unter Druck glüht. Dann wird der Sauerstoff, zum Theil mit Wasserstoff zum Theil mit Kohlen- und Wasserstoff verbunden, neben einigen andern Verbindungen entweichen, die vorhandenen oder sich bildenden, leicht zersetzlichen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Wasserstoff ab und ihr Kohlenstoff verkittet gemeinsam mit schwer zersetzlichen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen die Theilchen des Kohlenstoffs aus der nicht flüchtigen Cellulose. Durch diesen Process (Verkohlungsprocess) wird somit das Holz zersetzt und ein kohlenstoffreicherer (bis zu 93 Prc. Kohlenstoff), dichterer also besserer Brennstoff als Rückstand gewonnen. — Dieser Hergang hat sich auch in der Natur durch die Wärme, welche durch die Zersetzung von Pflanzenstoffen (wie z. B. im Düngerhaufen) erzeugt wird, vollzogen. Die Pflanzenmassen wurden meistens während ihrer Vermoderung durch Erdumwälzungen begraben. Der hohe, namentlich auch durch gewaltige Wassermassen bewirkte Druck verursachte ihre Verdichtung. Der Zersetzungsprocess ist aber häufig unterbrochen, selten zu Ende geführt. Die dabei entstandenen Producte zeigen verschiedene Stadien seines Verlaufs. Unter Abspaltung oben erwähnter flüchtiger Producte ist zunächst Braunkohle, in der der Kohlenstoffgehalt von 50 auf 60 Prc. gestiegen, der Sauerstoff-, Wasserstoffgehalt von 50 auf 21 Prc. vermindert ist, dann

Steinkohle (79 Prc. Kohlenstoff, 14 Prc. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff), dann Anthracit (91 Prc. Kohlenstoff, 6 Prc. Sauer- und Wasserstoff, der Rest Asche) entstanden.

Die Kohle enthält alle nichtflüchtigen und viele schwerflüchtigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, soweit dieselben nicht später durch Gewässer u. s. w. entfernt worden sind. Daher findet man z B. stickstoffhaltige Verbindungen und Asche in allen Kohlen.

Zwischen Holz und Braunkohle steht der noch in der Gegenwart durch Verkohlung bei niedriger Temperatur (Vermoderung) sich bildende Torf. Er ist aus Pflanzen, meist Sumpfgewächsen (Torfmoosen), entstanden, die auf der Oberfläche des Moores noch weiter wachsen, während die in den tieferen Schichten befindlichen Pflanzen, durch Wasser von der Luft abgeschlossen, allmählich in Torf übergehen.

Dass dieser, der direkten Beobachtung entzogene Bildungsprocess der natürlichen Brennstoffe in dieser Weise wirklich verlaufen ist und verläuft, ist durch Versuche, z. B. von Knapp, dargethan, welcher Holz unter erhöhtem Druck verschiedene Zeit hindurch erhitzte und dabei den natürlichen ähnliche Producte erhielt. Eine Bestätigung liegt auch in der Aehnlichkeit des Verlaufs bei der künstlichen Ausführung des Processes, bei der trockenen Destillation. Weil nämlich der kohlenstoffreiche Rückstand sehr werthvoll als Heizstoff, das wasserstoffreiche Destillat sehr brauchbar als Leuchtstoff ist, beide in der Natur nicht überall in grosser Menge vorkommen, so führt man den Process künstlich mit den von der Natur noch nicht oder nicht vollständig destillirten Stoffen, Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle aus (s. trockene Destillation der Brennstoffe). Die dabei zurückbleibenden Producte (künstliche Brennstoffe), Holzkohle und Koks, entsprechen dem beim natürlichen Vorgang entstehenden Anthracit, die flüchtigen (flüssigen und gasförmigen) Kohlenwasserstoffe den bituminösen Substanzen, wie Erdharzen, Asphalt, Petroleum und dem natürlichen Leuchtgas (s. d.). Die Beschaffenheit der auf künstlichem oder natürlichem Wege angereicherten Kohle ist etwas verschieden, je nachdem sie aus verschiedenen Pflanzen (oder gar Thieren) entstanden ist.

Uebersicht der Brennmaterialien.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	Brennkraft*)	Heizkraft in ° C.
I. Natürliche.						
Holz	52,65	65,25	42,10	1	0,36	960—1950
Torf.	60,44	5,96	33,60	10**)	0,35—0,65	1500—2000
Braunkohle. . .	71,20	5,87	19,90	9	0,5—0,85	1800—2200
Steinkohle . . .	76,18	5,64	18,07	7	0,7—0,93	2100—2300
Anthracit und (Steinöl) . . .	94,20	2,50	3,30	3	0,92—0,96	2250—2350
Petroleum . . .	8,6	14	0	0	1,33	
II. Künstliche.						
Holzkohle . . .	85—91	2—3	0	2—4	0,84—0,96	2190—2450
Koks	88—93	0—1	0	2—6	0,80—0,96	2290—2450
Generatorgase .	22—34 Procent Kohlenoxyd 58—64 „ Stickstoff 1—14 „ Kohlensäure				0,06—0,18	1240—1850
(Gichtgase). . .	20—29 Procent Kohlenoxyd 56—64 .. Stickstoff 1—19 „ Kohlensäure				0,06—0,20	1075—1850

1) **Natürliche Brennstoffe.** Lufttrocknes Holz (s. Zusammensetzung etc. in vorstehender Tabelle) besitzt gegenüber den andern Brennstoffen den Vorzug fast gleichbleibender Zusammensetzung und eines geringeren, fast schwefelfreien Aschengehaltes (1 Proc.), findet aber in der Industrie wenig Verwendung, weil es a) sehr viel Wasser und dem entsprechend wenig Kohlenstoff enthält (20 Proc. hygroskopisches Wasser, 4 Proc. Wasserstoff und Sauerstoff, die sich ohne starke Erhitzung in Form von Wasser abspalten, sog. chemisch gebundenes Wasser), b) weil es wenig dicht ist (specifisch viel leichter als Steinkohlen und Koks).

Die verschiedenen Hölzer haben eine sehr ungleiche Dichte und sind daher verschieden werthvoll. An Brennkraft steht z. B. das wenig dichte Föhrenholz oben an, Eichenholz in der Mitte, Buchenholz am niedrigsten; aber an Heizkraft folgen auf einander: Eichenholz, Buchen-, Tannen-, Fichten-, Lindenholz, das Eichenholz ist das dichteste.

Auch Torf, (Stechtorf, Baggertorf, d. h. durch Ablaufenlassen und Trocknen von Wasser befreiter Presstorf) wird

*) Kohlenstoff = 1.

**) Der hohe Aschengehalt erklärt sich aus der erdigen von der Entstehungsstätte herrührenden Beimengung.

seines wenn auch geringeren so doch noch hohen Wassergehaltes wegen — er ist halb verkohlte und mit erdigen Bestandtheilen vermengte Pflanzenfaser — verhältnissmässig wenig verwandt. Die Beseitigung des Wassers durch Trocknen und Pressen macht besondere Schwierigkeiten.

In letzterer Zeit wird er (z. B. in der Nähe von München) massenweise wie Heu oder Ackererde bearbeitet, mit Dampfkraft gepflügt, durch Eggen zerrissen, wie Heu gewandt, mit grossen Pflügen zusammengebracht, auf einem Band ohne Ende in die Zerkleinerungsmaschine geführt, dort fein zerstückelt, getrocknet und, um ihn zu verdichten, d. h. seine Heizkraft zu erhöhen, gepresst.

Braunkohle (siehe Zusammensetzung u. a. in obiger Tabelle) wird schon sehr ausgedehnt benutzt. 1871 wurden in Deutschland mit 23000 Arbeitern etwa 85 Millionen KgCentner Braunkohlen zu 16 Pfennigen den KgCtr. gefördert. Eine Art derselben (Schweelkohle), welche die von der natürlichen Destillation herrührenden flüchtigen Producte (Paraffin und Solaröl) noch schwammartig aufgesogen enthält, ist das Rohmaterial einer ausgedehnten Industrie zur Gewinnung jener Producte (s. d.). Aehnlich der Schweelkohle sind die eigentlich zur Steinkohle gerechneten Boghead- und Cannelkohle.

Steinkohle (s. Zusammensetzung u. a. in obiger Tabelle), der bedeutsamste Brennstoff.

1874 wurden in Deutschland 327 Mill. KgCentner Steinkohle (1860 nur 124 Mill. KgCtr.) im Werthe von 450 Mill. Mark verbraucht. Nach englischen Angaben werden 30 Proc. Steinkohle zur Eisen- und Stahlproduction, 17 Proc. für Haushaltungszwecke, 12 Proc. für Dampfmotoren, 10 Proc. zur Ausfuhr, 7 Proc. im Bergwesen, 6 Proc. zur Gasbereitung, 4 Proc. in der Glas- und Thonindustrie, 3 Proc. zur Dampfschifffahrt, 2 Proc. für die Eisenbahnen, 9 Proc. zu verschiedenen Zwecken verbraucht.

Figur 9 veranschaulicht die Oberflächenausdehnung der Kohlenfelder in den Vereinigten Staaten (a), British Amerika (b), Grossbritannien (c), Spanien (d), Frankreich (f), Belgien (g). Figur 10 die jährliche Ausbeute in Grossbritannien (a), Belgien (b), Vereinigten Staaten (c), Frankreich (d), Preussen (e), Oesterreich (f). Diese Uebersicht ist im Jahre 1865 v. Knapp mitgetheilt. Sie gewährt, da die Steinkohle die Grundlage aller Industrie ist, zugleich einen Anhalt für die Ausdehnung dieser.

Die Hauptkohlenbecken Deutschlands liegen in der Rheinprovinz (Saarbrücken und an der Ruhr), in Westphalen, Schlesien, Sachsen (Zwickau und Plauenschem Grunde); in

diesen Ländern herrscht daher auch die lebhafteste Industrie. — Die Steinkohle besteht wahrscheinlich wesentlich aus Kohlenstoff und mehr oder minder durch diesen schwarz gefärbten, festen Kohlenwasserstoffen. Sie enthält ausserdem noch geringe Mengen anderer Elemente, welche den Pflanzen entstammen, aus denen sie entstand, namentlich Stickstoff; der Schwefel findet sich meistens in Gestalt von Schwefelkies (FeS_2). Ihr Gehalt an Kohlenwasserstoffen veranlasst die Verwendung zur Leuchtgasfabrikation und bedingt die grössere oder geringere Schmelzbarkeit der Steinkohlenarten.

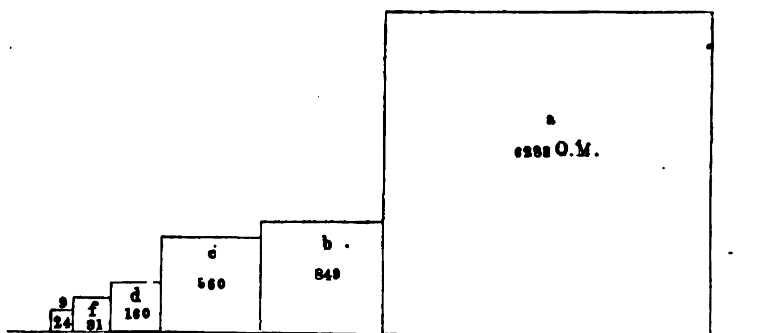


Fig. 9.

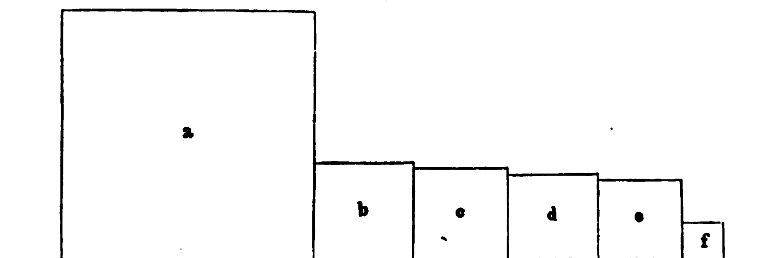


Fig. 10.

Die Schmelzbarkeit der Kohle ist wohl zu unterscheiden von einer Schmelzbarkeit im physikalischen Sinn. Sie beruht auf dem Zurückbleiben von Kohlenstoff aus geschmolzenen Kohlenwasserstoffen beim Glühen. Dieser zurückbleibende Kohlenstoff, der die Gestalt des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs oft noch hat, verklebt häufig die ursprünglich schon vorhandene Kohle zu dichteren Massen (Koks). Darauf gründet sich eine Unterscheidung derselben.

Backkohlen schmelzen gepulvert in der Gluth zu einer sich aufblähenden Masse zusammen, sie besitzen also sehr viel schmelzbare Kohlenwasserstoffe, die bis zu 4 Proc. Wasserstoff enthalten. (Der Techniker nennt diese 4 Proc. Wasserstoff „disponibel“, weil ausser ihnen noch genügend Wasserstoff vorhanden ist, um allen in der Kohle befindlichen Sauerstoff unter Wasserbildung zu binden.) Sie sind daher leicht entzündlich, geben eine rasche, aber nicht anhaltende Hitze, verstopfen ihrer Leichtschmelzbarkeit wegen leicht den Rost, hindern dadurch den Zug und eine gleichmässige Verbrennung. Ihr Reichthum an kohlenwasserstoffbildenden Bestandtheilen macht sie besonders geeignet zur Leuchtgasfabrikation.

Sinterkohlen sintern in der Hitze, besitzen weniger als 4 Proc. mit Luft noch verbrennbaren Wasserstoffs, sie sind das Hauptheizmaterial.

Sandkohlen gewinnen beim Erhitzen gar keinen Zusammenhang (nicht nur wegen Mangel an Kohlenwasserstoffen neben dem Kohlenstoff, sondern auch weil sie viel oxydirte, nicht brennbare Bestandtheile enthalten). Sie sind am sauerstoffreichsten, daher geringwerthigsten.

Man unterscheidet auch wohl (in der Praxis) zwischen **langflammigen** (kohlenwasserstoffreichen und in Folge dessen kräftig reducirend wirkenden) und **kurzflammigen**, beziehungsweise **nicht flammenden** Kohlen. Back- und langflammige Kohlen bedeuten dasselbe.

Scheerer giebt folgende Zusammenstellung von den Steinkohlen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Chem. geb. Wasser	Hygrosk. Wasser	Asche	Abs. (Wärmeeffect)	Spec. (Wärmeeffect)	Pyr. (Wärmeeffect)	1 Thl. erwärmt Wasser von 0—100°	1 Theil red. Blei	Spec. Gew.
Anthracit	85	3	2	5	5	0,96	1,44	2350°	60,5—74,7	26—33	1,41—1,50
Backkohlen	78	4	8	5	5	0,93	1,17	2300°	52,8—72	23—31	1,13—1,36
Sinterkohlen	75	4	11	5	5	0,89	1,16	2250°	44—61,6	19—27	1,13—1,30
Sandkohlen	69	3	18	5	5	0,79	1,06	2200°	50—71	21—31	1,05—1,34

Mitunter ist die Steinkohle von Schwefelkiesen und ähnlichen Sulfiden, welche durch Reduction aus Sulfaten, die in sie eindrangen, entstanden sind, durchsetzt.

Auch **Petroleum** wird neuerdings seit Auffindung sehr ausgedehnter Quellen desselben versuchsweise zur Heizung im Grossbetrieb herangezogen. Die leichte Regelung des Zuflusses gewährt besondere Vorzüge (namentlich auf der See). Sie macht z. B. den Heizer entbehrlich. Nach in Amerika angestellten Versuchen kann man Hochöfen durch Petroleum 3—4 mal so billig heizen als mit Koks. Ein Hochofen war (März 1874) im Betrieb. (Wagner.)

2) Künstliche Brennstoffe. Holzkohle und Koks (von coquere = kochen) durch trockene Destillation von Holz, beziehungsweise von Steinkohle erhalten. (Darstellung siehe im Abschnitt: Trockene Destillation der Brennstoffe). Sie bilden keinen Rauch (s. u.) und besitzen wegen ihrer grossen Dichte und Porosität (d. h. Zugänglichkeit für Sauerstoff) die höchste Heizkraft, Koks seiner grösseren Dichte wegen noch grössere als Holzkohle. Sie sind aber ihres Aschengehaltes wegen weniger rein als diese.

Von Holzkohlenarten unterscheidet man wohl:

	entsteht bei	Gehalt an: Kohlenstoff	Wasser	Asche
1) Röst- oder Rothholz (besitzt doppelt so grosse Brennkraft wie Holz)	—	52 Proc.	40 Proc.	0,43 Proc.
2) Röst- oder Rothkohle	270 ⁰	74 „	24 „	1 „
3) Schwarzkohle (eigentliche Holzkohle)	400 ⁰	85 „	12 „	3 „

Koks stellen nicht nur „concentrirte Steinkohlen“, sondern auch eine von Schwefel (welcher bei der Verbrennung Rost und Kessel schädigendes Schwefligsäureanhydrid liefern würde), häufig auch noch von Asche befreites und zu grösseren Stücken zusammengesintertes, daher die Gebläseluft nicht durchlassendes Material dar.

Generatorgase. Weil die die vollständigste Verbrennung gestattende Form des Brennstoffs die gasförmige ist — die Feuerung ist gleichmässig und leicht regulirbar, die Wärme wird am unmittelbarsten auf den zu erhitzenden Stoff übertragen — so hat man namentlich neuerdings den Kohlenstoff und Wasserstoff des Brennstoffs zunächst durch eine unvollständige Verbrennung zu Kohlenoxyd (und Kohlenwasserstoffen) in Gasgestalt übergeführt, die Generatorgase dann in den eigentlichen Heizraum geleitet und dort mit atmosphärischem Sauerstoff vollständig verbrannt. Auf diese Weise erzielt man zugleich mit Brennstoff von geringer Heizkraft z. B. mit Torf (Neustadt a. R., August Fehn) hohe Temperaturen. Die Generatorgase bestehen aus ungefähr 53 Proc. Kohlenoxyd und 64 Proc. Stickstoff (aus der Atmosphäre); im Kohlenoxyd besitzt der Kohlenstoff noch $^2/_3$—$^3/_4$ seiner wärmegebenden Kraft; Wasser- und Aschengehalt des Brennstoffs drücken diesen Werth herab.

Die Erzeugung der Gase geschieht in vertikal stehenden Eisencylindern (Generatoren), in denen in der Regel Kohlenabfälle (in

Benutzung derselben liegt ein grosser Vorzug der Generativfeuerung) meistens auf einem Treppenrost mit so weit gehemmtem Luftzutritt verbrannt werden, dass keine Kohlensäure entsteht. Die Generatorgase treten von der einen, atmosphärische Luft von einer anderen Seite in den Heizraum. — Meist wird mit der Generativfeuerung die Wiedergewinnung der aus dem Heizraum fortgeführten Wärme (S. 39) verbunden (Siemens' Regenerativfeuerung). So in der Glas-, Porcellan-, Schmiedeeisen-, Zink- u. a. Fabrikationen.

Aehnlich zusammengesetzte Gase werden bei der Darstellung des Roheisens als Nebenproduct (Gichtgase, s. Metallgewinnung) gewonnen.

Künstlicher Brennstoff (im engeren Sinne). Aus Brennmaterialabfällen (Kohlenklein, Sägespähnen) werden durch Pressung unter gleichzeitiger Erwärmung oder durch ein Bindemittel (Theer) Kohlenziegel (Briquets) hergestellt. Die zur Heizung der Eisenbahnwaggons, sowie zum Austrocknen neugebauter Häuser neuerdings verwandten, bestehen aus Holzkohlenklein mit geringem Salpeterzusatz.

Die Oefen. Aufgabe der Heizapparate (Oefen) ist die möglichst vollständige Uebertragung der durch das Brennmaterial erzeugten Wärme auf den zu erwärmenden Stoff. Dies wird erreicht durch möglichst vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäureanhydrid (nicht zu Kohlenoxyd) mit der geringst möglichen Luftmenge.

Unter Umständen, z. B. bei einigen metallurgischen Processen, wird die Verbrennung absichtlich zu einer unvollständigen (Bildung von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen) gemacht, weil man neben der Erwärmung des Stoffes gleichzeitig eine reducirende Einwirkung auf denselben erstrebt.

Die in den Oefen zu erzielende Temperatur ist um so höher: a) je höher die Heizkraft des Brennmaterials ist, b) je mehr Luft zuströmt (Gebläse), aber so, dass nicht ungenutzte Luft kühlend durch den Ofen geht, und c) je wärmer dieselbe (Windheizung) in den Ofen eintritt, d) je grösser die Anzahl der Berührungspunkte von Brennstoff und Luft ist (damit möglichst viel Verbrennungswärme auf einmal erzeugt werde; also möglichste Porosität des Brennstoffs), e) je weniger das den Verbrennungsheerd bildende und in seiner Nähe befindliche Material Wärme ableitet, f) je geringer der Abstand des Ortes der Verbrennung von dem zu erhitzenden Stoff ist. Die Verbrennung muss also in einem möglichst engen Raume vorgenommen werden.

Während kohlenstoffreicher, wasserstoffarmer und daher fast ohne Flamme verbrennender Brennstoff (Holzkohle und Koks), die Ausbeutung seiner hohen Heizkraft nur durch unmittelbare Berührung mit dem zu erhitzenden Stoff ermöglicht, wird dagegen die Brennkraft des kohlenstoffärmeren, wasserstoffreicheren Brennstoffs (Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz) nur dann vollständig verwerthet, wenn nicht der Brennstoff selbst, sondern die aus ihm entwickelte, die Wärme erzeugende Flamme: brennende Kohlenwasserstoffe (und Kohlenoxyd), welche leicht an bestimmte Stellen leitbar ist, den zu erhitzenden Stoff berührt. Die Berührung von Brennstoff und zu erhitzendem Stoff ist aber wegen der Schonung des letzteren vor heisser Luft, Kohle, Asche u. s. w. in den meisten Fällen unzulässig.

Demgemäss wird unterschieden zwischen:

I. *Oefen, in denen Brennmaterial und zu erhitzender Stoff mit einander in unmittelbarer Berührung sind*, und zwar:

1) auf einem offenen Heerde: Heerdöfen (z. B. Eisenfrischheerd zur Erzeugung von Schmiedeeisen, Stahl (Fig. 11).
2) in einem geschlossenen Schacht, Schachtöfen (z. B. Eisenhochofen zur Darstellung von Roheisen (Fig. 12, S. 33).

Selten wird am Grunde des Schachtes aus dem Material eine Art Heerd erbaut, aus dem die Flamme in den Schacht emporzieht (z. B. eine Gattung Kalköfen). Allgemein trägt man in den mit

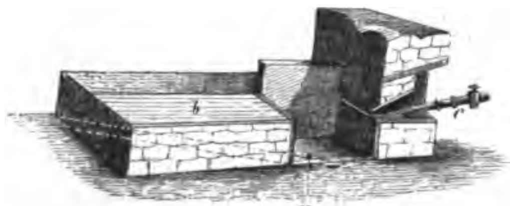


Fig. 11.

Gluth erfüllten Schacht abwechselnd Schichten von Brennmaterial und zu erhitzenden Stoff durch die obere Mündung (Gichtöffnung) ein.

Heerd- wie Schachtöfen werden stets mit Brennmaterial höchster Heizkraft (Koks, Holzkohle) und gepresster Luft (Gebläse) bedient. Man erzielt daher in ihnen die höchsten Temperaturen, sie gestatten aber keine „Schonung" des zu er-

hitzenden Stoffes. Sie werden vorzugsweise in der Metallurgie verwandt. (s. d.)

II. ***Brennmaterial und zu erhitzender Stoff sind getrennt, die Flamme berührt aber den letzteren:*** Flammöfen (z. B. Puddelöfen zur Erzeugung von Schmiedeeisen, Fig. 13 und 14, S. 34).

Das Brennmaterial (Steinkohle oder Braunkohle) wird auf einer zum Eintritt der Luft und zur bequemen Entfernung der Asche in den Aschenfall durchbrochenen Fläche, dem Rost, ausgebreitet, dort mit der von der Esse durch die Roststäbe aufgesogenen Luft (Zug) in innige Berührung gebracht und verbrannt. Die Wirkung der Flamme kommt auf der Heerdsohle, wohin sie schlägt, über die sie sich ausbreitet und die mit dem zu erhitzenden Material bedeckt ist, zur Wirkung. Sie zieht von hier aus über den Fuchs in die Esse.

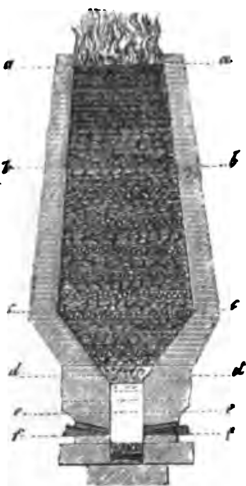


Fig. 12.

Die erzielte Temperatur ist unter sonst gleichen Umständen niedriger als in den Heerd- und Schachtöfen, aber der zu erhitzende Stoff wird mehr geschont. Flammöfen werden vielseitig verwandt in der Metallurgie, Alkali-, Thonwaaren-, Kryolith- und anderen Industrien.

III. ***Weder das Brennmaterial noch die Flamme berühren die zu erhitzenden Stoffe;*** die letzteren befinden sich stets in einem von der Flamme umspielten Gefässe: Gefässöfen (z. B. Dampfkessel, Destillirblasen, Retorten).

Auch hier wird die Flamme (aus irgend welchem Brennmaterial) auf dem von der „Zugluft" durchzogenen Roste entwickelt. Sie wird möglichst dicht an dem zu erhitzenden Gefässe vorbei, oft (z. B. Dampfkessel) durch dasselbe hindurchgeführt.

Die erzielte Temperatur ist unter sonst gleichen Umständen noch niedriger, als die in Flammöfen; aber der zu erhitzende Stoff kommt hier gar nicht in unwillkommene Berührung mit der heissen Luft oder dem Brennstoff.

Rauchverzehrung. Rauchbildung. Zur möglichst ökonomischen Ausnutzung des Brennstoffs in

den Rostfeuerungen (Flamm- und Gefässöfen) sind erforderlich:

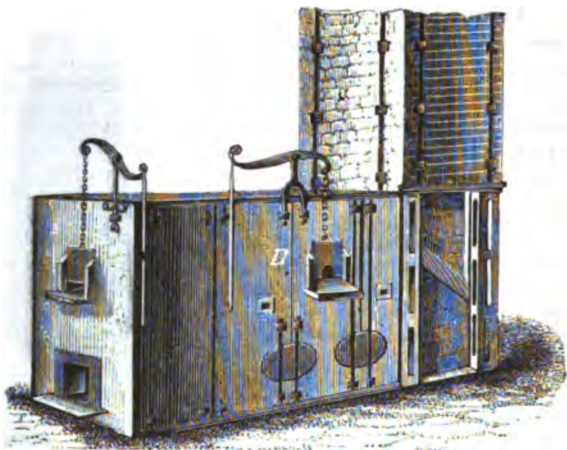


Fig. 13.

1) richtiges Verhältniss zwischen Rostöffnungen und Rostfläche.

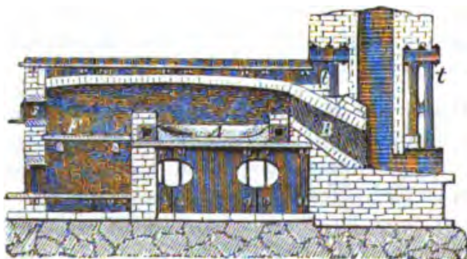


Fig. 14.

Ein Ueberschuss von Luft entführt Wärme, zu wenig Luft bedingt durch Unvollständigkeit der Verbrennung einen Verlust an Brennstoff. — Die Oeffnungen zwischen den einzelnen Roststäben sollen für Steinkohlen ein Viertel der Gesammtoberfläche des Rostes, für die kohlenstoffärmeren, Holz und Torf, ein Fünftel bis ein Siebentel betragen.

2) ununterbrochenes, gleichmässiges Nachschüren.

Unterbrechungen bei der Feuerung führen sowohl einen Verlust an Kohlenstoff (etwa 1 Proc.) durch Bildung von Russ, als

auch einen directen Wärmeverlust durch das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Russes herbei. — Beim Aufschütten von Brennmaterial wird die Ofenthür geöffnet. In dieselbe dringt, so lange sie offen, ein ihrer Grösse entsprechender Luftstrom ein, welcher bei der Verbrennung ganz unthätig ist; er bewegt sich durch die erhitzten Ofentheile hindurch und entzieht denselben erhebliche Wärmemengen. Dadurch, sowie durch den neu aufgelegten, kalten Brennstoff wird eine starke Herabstimmung der Temperatur im Ofen bewirkt. Gleichzeitig wird, nach erfolgtem Schluss der Ofenthür, der Zutritt der Luft durch den neuen, die Rostöffnungen bedeckenden Brennstoff gehemmt. Gerade jetzt aber wäre eine hohe Temperatur und reichliche Luftzufuhr erforderlich, weil der neu aufgelegte Brennstoff anfangs, wenn er auch an seiner Oberfläche bereits brennt, in seinem Kerne eine trockene Destillation erleidet, wobei sich, wegen der Höhe der Temperatur namentlich, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche zu ihrer vollständigen Verbrennung eine grössere Menge von Wärme und Luft beanspruchen. Es verbrennt unter diesen ungünstigen Verhältnissen nur der leicht verbrennliche Wasserstoff, während der mit ihm verbunden gewesene Kohlenstoff sich in staubförmiger Gestalt abscheidet und durch die Esse als Rauch entweicht. Erst nach 15—30 Minuten hat sich der frühere gewünschte Zustand wieder hergestellt, um bald, kurze Zeit vor dem Schüren, wieder ungünstige Verhältnisse hervorzurufen, indem die relativ kleine Menge des dann noch vorhandenen Brennstoffs nur wenig Luft zu ihrer Verbrennung bedarf, der gerade jetzt weniger als sonst bedeckte Rost aber verhältnissmässig grossen Mengen nicht verbrauchbarer Luft einzutreten und so der Feuerung Wärme zu entführen gestattet. Daher ist, gerade wenn viel Luft und Wärme nöthig (nach dem Schüren), zu wenig, wenn dagegen wenig Luft erforderlich wäre (vor dem Schüren), zu viel vorhanden.

Die Mittel zur **Beseitigung**, beziehungsweise **Vermeidung des Rauches** (rauchverzehrende Feuerungen) sind entweder mechanischer Art: mittelst Maschinenkraft wird eine regelmässige Zufuhr des Brennmaterials und in Folge dessen Gleichmässigkeit der Verbrennung bewirkt; oder chemischer Natur: durch geeignete Vorrichtungen wird eine möglichst vollständige Verbrennung der aus frisch aufgelegtem Brennstoff entwickelten Gase bewirkt.

Versuche, den Verbrennungsproducten, bevor sie durch die Esse entweichen, die Kohlentheilchen dadurch zu entziehen, dass man dem Rauch einen künstlichen Regen entgegen schleudert, der dieselben mit herabreissen sollte, haben keinen allgemeinen Eingang gefunden.

I. Um die *Verbrennung ganz gleichmässig zu machen* (*mechanisches Princip*), bewegt man entweder den mit Brennstoff gleichmässig bedeckten Rost mit einer zur

vollständigen Verbrennung desselben gerade hinreichenden Schnelligkeit durch den Ofen hindurch (Kettenrost, selten verwandt); oder der festliegende Rost wird fortwährend gleichmässig beschickt (Feuerung von Collier, selten verwandt).

Im ersteren Falle sind die einzelnen Roststäbe lose, kettenartig zu je zweien mit einander verbunden. Der ganze Rost stellt ein Band ohne Ende dar, welches über zwei Walzen gelegt ist und gerade so rasch unter der Feuerung herbewegt wird, dass das vorn aufgelegte Brennmaterial auf seinem Gange zum hinteren Ende eben vollständig verbrennt.

Im letzteren Falle werden die durch ein Walzenpaar in Stückchen gleicher Grösse gebrochenen Kohlen durch Arme, welche an einer horizontalen Welle sitzen, fortwährend aufgefangen und durch rasche Drehung der Welle mit einer, dem Verbrauch der Feuerung entsprechenden Schnelligkeit in dieselbe geschleudert.

II. Die zur *Verbrennung des beim Nachschüren entstehenden Rauchs gebräuchlichen Einrichtungen* (*chemisches Princip*) erstrecken sich entweder auf den Rost oder auf die Flamme.

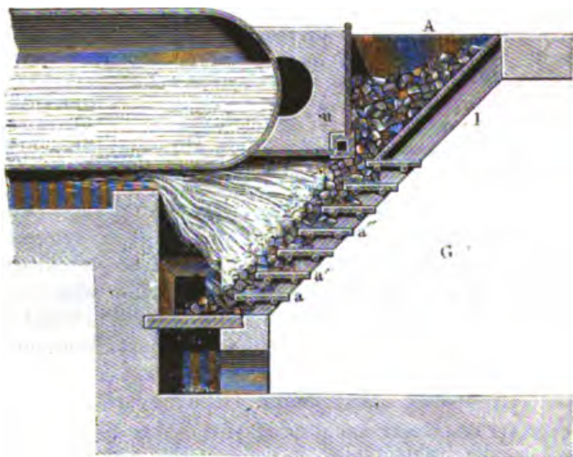


Fig. 15.

a) *Auf den Rost:* 1) Die Roststäbe sind treppenartig angeordnet, so dass das vorn auf die oberste Stufe gelegte Material während seiner Verbrennung allmählig von Stufe zu Stufe hinabrutscht. Treppenrost (Fig. 15).

Dadurch wird erreicht, dass die auf den vordersten, höchsten Stufen aus frischaufgelegtem Material entwickelten Gase durch die hohe Gluth des auf dem hintersten, untersten Theil des Rostes bereits verkokten Brennmaterials vollständig verbrannt werden, ferner, dass die Beschickung selbstthätig und continuirlich durch einen mit regulirbarem Schieber versehenen, oberhalb der Feuerung befindlichen Trichter geschehen kann, die Feuerung daher — der Rost ist stets gleichmässig bedeckt —, eine ganz gleichmässige ist. Der Treppenrost besitzt gegenüber anderen Feuerungen noch die Vortheile, dass zwischen den Stäben kein Brennmaterial durchfallen kann und sogar Brennmaterialabfälle auf ihm verwendbar sind (am *ausgedehntesten in Gebrauch*).

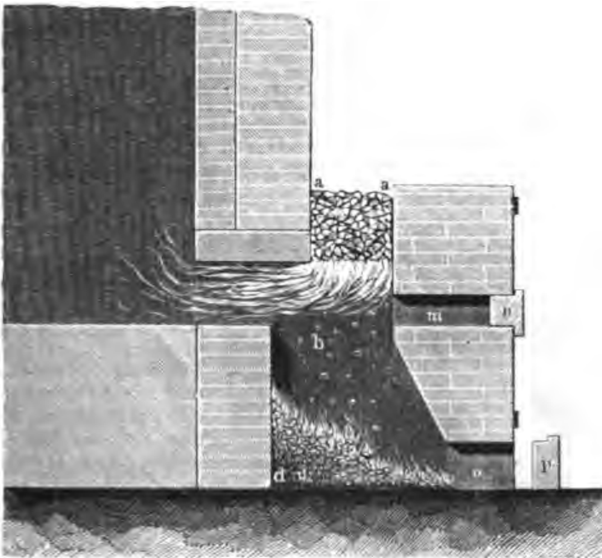


Fig. 16.

2) Beim Nachschüren wird das frische Brennmaterial nicht *auf* das in voller Gluth befindliche gelegt, sondern *unter* dasselbe geschoben, wodurch die im Anfange sich entwickelnden Gase in die volle Gluth gelangen und so vollständig verbrannt werden. Die Verbrennung findet dabei in einer dem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Richtung, nicht vom Roste weg, sondern rückwärts, nach demselben zugekehrt statt. (*Etagenrost*, dem Treppenrost ähnlich.)

Die einzelnen Stäbe des Rostes bilden hier Flächen, von denen aus der Brennstoff untergeschoben wird. (Er ist wenig verbreitet.)

3) Die Flamme schlägt nicht vom Rost empor, sondern rückwärts durch den Rost in den Aschenfall und aus diesem in den Heizraum: umgekehrte oder sogenannte Pultfeuerung (Fig. 16 v. S.).

Das frische Brennmaterial wird hierbei in Wirklichkeit unter die Flamme gelegt. Die fortwährend offene Ofenthür ist die einzige Oeffnung für die Zugluft. Etwa durch den Rost hindurchgefallenes, noch nicht verbranntes Brennmaterial verbrennt in dem Aschenfalle vollständig; die Verbrennung des letzteren wird mitunter dadurch unterstützt, dass man mehr oder weniger Luft durch einen besonderen kleinen Kanal zutreten lässt. Uebelstände: Der Rost leidet sehr (die Flamme schlägt immer durch ihn hindurch), Flugasche, welche die Kanäle leicht verstopft, wird von der Flamme aus dem Aschenfall in dieselbe hineingeführt, und die zu erhitzenden Gefässe werden nicht direkt von der Flamme berührt.

b) Auf die Flamme. Die Gluth einer im vollen Gange befindlichen, keine Destillationsproducte mehr entwickelnden Feuerung verbrennt die Gase, welche aus einer zweiten, frisch beschickten, entweichen. Doppelrost (Fairbairn, Fig. 17).

Zwei gewöhnliche Feuerungen liegen unmittelbar aber getrennt neben einander, nur im hintersten Theile schlagen die Flammen zusammen. Sie werden abwechselnd und zwar so beschickt, dass die eine Feuerung gerade dann erst frisches Brennmaterial erhält, wenn die andere sich auf dem Höhepunkt ihrer Wärmeentwickelung befindet. Durch die Gluth dieser Feuerung wird dort, wo die Flammen zusammenschlagen, der von jener neubeschickten entwickelte Rauch verbrannt. Zur Unterstützung der Verbrennung lässt man neuerdings wohl durch geeignete Canäle etwas Zugluft an diesen Vereinigungspunkt der Feuerungen treten.

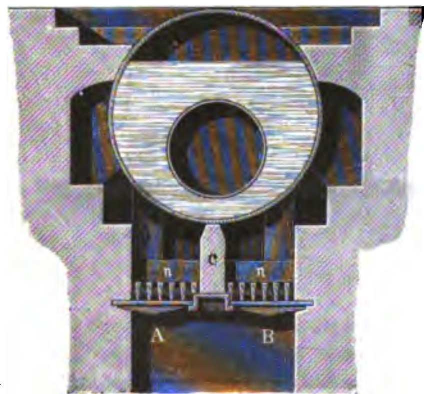


Fig. 17.

Der Doppelrost erhöht gegenüber einer gewöhnlichen Feuerung den Wärmeeffect eines Brennmaterials um 8 bis 10 Proc. und wird sehr ausgedehnt benutzt.

Mitunter führt man auch zur Erreichung desselben Zweckes bei gewöhnlichen Feuerungen direkt in die hinteren Theile der Flamme einen zweiten kleinen, sogenannten Nebenluftstrom, der wo möglich behufs kräftigerer Wirkung durch die von der Flamme an die Ofenwandungen abgegebene Wärme (er passirt dieselbe in geeigneten Canälen) vorgewärmt wird. — Durch mehrere solcher vorgewärmten Nebenluftströme, sowie durch festes Zusammenhalten der Wärme (Gall'sche Feuerung) wird eine so hohe Temperatur erzeugt, dass der Schornstein sehr niedrig sein darf und dadurch an Wärme zur Erzeugung des Zuges gespart wird.

Die Beurtheilung des Werthes der verschiedenen rauchverzehrenden Feuerungen wird durch den grossen, nicht allgemein berechenbaren Einfluss des Heizers, der durch rasches und rechtzeitiges Schüren 10—30 Proc. an Brennmaterial ersparen kann, erheblich erschwert. Durch Prämiirung der Locomotivführer wurde der Brennmaterial-Verbrauch um 10 Proc. herabgedrückt.

Wiedergewinnung der abfallenden Wärme. Etwa 1/8 der von einer Feuerung entwickelten Wärme gelangt nicht zu der beabsichtigten Wirkung, sondern wird durch die die Feuerung verlassenden Gase an die Ofen- und Essenwände übertragen und fortgeführt. Ein (jedoch nur der kleinere) Theil dieser Wärme wird zur Hervorbringung des Zuges verwerthet und ist hierzu unentbehrlich. Ein weiterer wird häufig dadurch wiedergewonnen, dass man die Feuerluft vor ihrem Eintritt in die Esse Canäle passiren lässt, auf denen Gefässe mit zu erwärmendem Stoff, in der Regel abzudampfender Flüssigkeit, ruhen. [So wird z. B. die aus den Puddelöfen (Schmiedeeisenfabrikation, s. Metallgewinnung) abziehende Feuerluft zur Heizung von Dampfkesseln verwandt, welche die Kraft zum Betriebe der grossen Walz- und Hammerwerke liefern.]

In weit erschöpfenderer Weise wird die abfallende Wärme zur Erwärmung der Zugluft und des Brennmaterials verwandt, und so die der Feuerstätte entzogene Wärme in dieselbe zurückgeführt. Am vollständigsten gelingt dieses bei Anwendung gasförmigen Brennmaterials (Generatorgasen).

In der Siemens'schen Regenerativfeuerung passiren die Verbrennungsgase vor ihrem Eintritt in die Esse zwei mit Chamottesteinen lose ausgesetzte Kammern, welche ihnen einen grossen Theil ihrer Wärme entziehen und dieselbe gleichsam aufspeichern. Eine halbe Stunde nach Beginn des Betriebes ist die Tem-

peratur in diesen Kammern eine sehr hohe geworden. Man leitet nun die Verbrennungsgase durch eine Ventilverschiebung in zwei andere, den ersteren genau entsprechende Kammern, welche gleichfalls den Weg zum Schornstein vermitteln. Durch die beiden heissen, nun frei gewordenen Kammern strömen jetzt aber, gleichfalls durch Ventile regulirt, in umgekehrter Richtung — nämlich in den Ofen — durch die eine Generatorgas, durch die andere Luft, und führen so die aus dem Heizraum fortgeschleppte, in den Kammern angesammelte Wärme in denselben zurück. Nach einer halben Stunde wird wieder gewechselt; Luft und Generatorgase treten in das andere, frisch vorgewärmte Kammerpaar, während die Verbrennungsproducte durch die von jenen geräumten, nun wieder abgekühlten

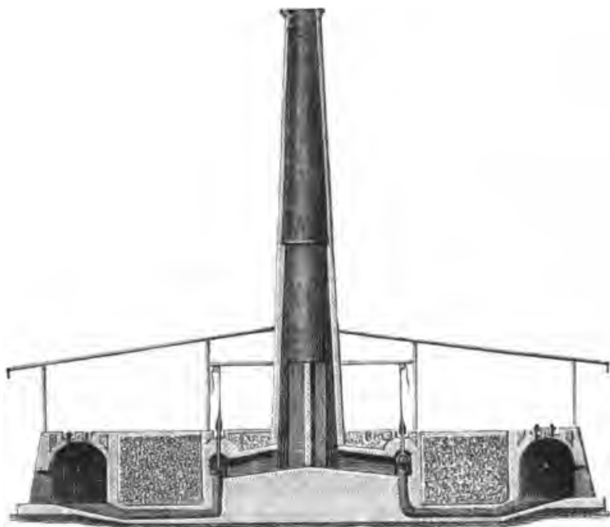


Fig. 18.

Kammern ihren Weg in den Schornstein nehmen, und so fort. — Ein (durch ein neues patentirtes Verfahren anscheinend beseitigter) Uebelstand liegt darin, dass die den Generator verlassenden heissen Gase zur Schonung der Ventile nicht direkt in diese Kammern einströmen dürfen, sondern erst eine Abkühlung erfahren müssen. Sie passiren zu diesem Zwecke weite, in der Regel an der Aussenseite der Gebäude angebrachte Röhren und setzen in diesen gleichzeitig den im Generator etwa gebildeten Theer ab. — Ausserdem ist die Anlage der Siemens'schen Feuerung theuer, erfordert viel Wartung und gute Kohle. — Ponsard macht die Wiedergewinnung (Regeneration) der aus dem Ofen fortgeführten Wärme zu einer continuirlichen, indem er die Luft sich an den Wänden der Canäle erwärmen lässt, durch welche die Feuergase aus dem Ofen in die

Esse abziehen. Die Generatorgase treten unmittelbar aus den Generatoren in den Ofen.

Eine noch ökonomischere Ausnützung gestattet derjenige Schachtofenbetrieb, welcher keine sehr hohe Temperatur erfordert (Cement, Porcellan, Glasfabrikation, Kalk-, Gyps-, Ziegelsteinbrennereien).

Beim Hoffmann'schen Ringofen (Fig. 18 v. S.) sind etwa 12—16 Schachtöfen in einem Kreise (in neuerer Zeit zur Ersparung von Baumaterial in einer Ellipse) unmittelbar an einander gebaut, so dass sie, da die je zwei benachbarte

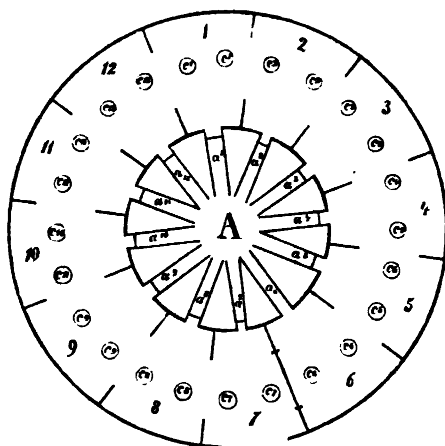


Fig. 19.

Oefen trennenden Scheidewände für gewöhnlich hinweggenommen sind, einen hohlen Ring bilden. Jeder Ofen oder jede Abtheilung des Hohlringes steht mit der im Mittelpunkt befindlichen Esse (A, Fig. 19) durch ein abschliessbares Rauchrohr a^1, a^2, a^3 .... in Verbindung. Jede empfängt ihr Brennmaterial durch Oeffnungen c^1, c^2, c^3, c^4 .... in der Decke des Ofens, die durch eiserne Glocken verschlossen werden. Die Abtheilungen werden der Reihe nach mit dem zu brennenden Material gefüllt, nach einander in Betrieb gesetzt und zwar so, dass zur Zeit immer nur eine der Abtheilungen in voller Gluth sich befindet. Sei dies

z. B. No. 1 und sei ihr No. 12 vorangegangen, so wird ihr No. 2 folgen. Gerade jetzt wird nun No. 7 ausgeräumt. Alle anderen sind gefüllt und zwar entweder wie No. 8, 9, 10, 11, 12 mit bereits vor Kurzem fertig gewordener Waare, oder wie No. 2, 3, 4, 5, 6 mit noch zu brennender. — No. 8, 9, 10, 11, 12 sind daher, je weiter man in ihrer Reihe nach No. 1 hin fortschreitet, noch um so wärmer. Indem man nun die zur Verbrennung in No. 1 erforderliche Luft zwingt, bei der (im Ausräumen begriffenen) Abtheilung 7 einzutreten und durch 8, 9, 10, 11, 12 nach 1 hinzuströmen, erwärmt man dieselben fortschreitend immer mehr und mehr und bewirkt gleichzeitig eine ganz allmählige, durch die Natur des Materials geforderte Abkühlung der fertig gebrannten Waare. Indem man ferner die abziehenden Feurungsgase nöthigt, nicht direkt bei a^1 in die Esse zu treten, sondern erst bei a^6, also die demnächst in Betrieb zu setzenden Abtheilungen zu durchströmen, bewirkt man eine Vorwärmung der letzteren in der Weise, dass die zunächst in Betrieb kommende (Nr. 2) am stärksten, die darauf folgende (Nr. 3) am zweitstärksten u. s. w. erhitzt wird. Dieser Weg wird der Luft einfach dadurch vorgeschrieben, dass man die Communikation zwischen Nr. 6 und der in Ausräumung und Neubeschickung begriffenen Nr. 7 durch eine eiserne Platte unterbricht, den Verbrennungsgasen aber dadurch, dass alle Canäle zum Schornstein bis auf a^6 verschlossen werden. Der Zug im Schornstein zieht dann die durch 7 eintretende Luft durch Nr. 8, 9, 10, 11, 12 hindurch nach Nr. 1 und von dort die Verbrennungsgase durch 2, 3, 4, 5, 6, c^6 hindurch in den Schornstein. — Nachdem Nr. 1 fertig gebrannt ist, wird die eiserne Platte eine Abtheilung weiter zwischen 7 und 8 eingesetzt, c^6 geschlossen, c^7 geöffnet, Nr. 8 ausgeräumt, neu beschickt und darauf Nr. 2 in Betrieb genommen, d. h. mit Brennmaterial versehen. So geht der Verlauf continuirlich fort. Die Oefen liefern täglich 2500—40,000 Stück Ziegelsteine beziehungsw. 60—2000 Ctr gebrannten Kalk. Die Brennstoffersparniss beträgt bis zu 50 Prc.

In neuester Zeit hat man die Brennstoffersparniss nach diesem Princip noch dadurch zu erhöhen gesucht, dass man nur eine unausgesetzt im Betrieb befindliche Ofenabtheilung

baut und durch diese das auf kleine Wagen gepackte Material langsam hindurchzieht. (Canalofen.)

Ein durch den Ofen hindurchgehender grader Schienenstrang ist ganz mit Wagen (A Fig. 20) 20—40 an der Zahl besetzt. Er ist von einem gemauerten Tunnel (Canal), der sich auf beiden Seiten des Ofens (gleich lang) an diesen anschliesst, umgeben. Die Esse befindet sich nicht über dem eigentlichen Ofen, sondern an dem einen Ende des Tunnels und zwar an demjenigen, in den die Wagen eingeführt werden. Dadurch ist man im Stande, der Zugluft folgenden Weg vorzuschreiben: Sie tritt an demselben Ende, an dem sich die Esse befindet, in den Tunnel ein, wird aber gezwungen unter den Wagen (D Fig. 20) und zwar bis zum entgegengesetzten Ende hinzustreichen, um dieselben abzukühlen. Darauf legt die Luft denselben Weg über den Wagen nach der Esse hin zurück und entweicht aus derselben. Sie wärmt sich auf diesem Gange, indem sie zunächst mit der fertiggebrannten, noch heissen Waare in Berührung kömmt, allmählig vor, denn sie kommt ja in immer heissere Regionen des Ofens, kühlt andererseits jene ab. Nachdem sie durch die Betheiligung am Verbrennungsprocesse im Ofen selbst mit Wärme gleichsam überladen ist, überträgt sie auf dem weiteren Wege zur Esse den grössten Theil davon an das dem Ofen immer näher rückende Rohmaterial, wärmt dieses also vor. Der über den Wagen befindliche Theil des Canals ist dadurch von dem unteren getrennt, dass alle Wagen des Zuges auf beiden Seiten mit dazu bestimmten Blechen in Sandrinnen, welche der Länge des Ofens entlang laufen (a Fig. 20), tauchen und so einen dem Wasserverschluss analogen Sandverschluss bilden. Etwa alle zwei Stunden wird ein Wagen herausgezogen und ein neubeschickter am entgegengesetzten Ende eingeführt. — Die beiden Tunnelausgänge sind derart verschliessbar, dass bei Einführung und beim Herausziehen der Wagen keine Wärme verloren geht und der Zug auf seinem Wege keine Ablenkungen erleidet.

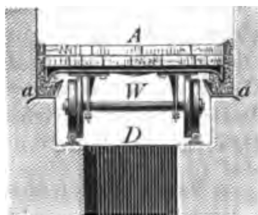


Fig. 20.

Bestimmung der Brennkraft (Brennwerth) **und der Heizkraft** (Heizwerth).

1) **Brennwerth.** Die Brennkraft eines Stoffes ist der Ausdruck seines Gehaltes an wärmegebenden Bestandtheilen: Kohlenstoff und Wasserstoff, im Verhältniss zu den nicht Wärme gebenden: namentlich Wasser und Asche. Die Verschiedenheit in der Art der Bindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Brennstoff bedingt eine Verschiedenheit des Wärmeeffectes.

Wenn es sich nur um den Vergleich der Brennkraft gleichartiger Brennstoffe, z. B. von zwei Steinkohlensorten

handelt, so genügt in der Regel die Bestimmung des Aschen- und Wasser-, vielleicht auch noch des Schwefelgehaltes.

Der Schwefelgehalt in Steinkohle und Koks wird dadurch bestimmt, dass man das fein zerriebene Material mit Soda und gebrannter Magnesia (der Zusatz letzterer geschieht, um einer Schmelzung vorzubeugen und die Masse locker zu erhalten) etwa eine Stunde lang glüht, darauf noch einmal mit etwas Ammoniumnitrat erhitzt und aus der wässrigen, angesäuerten Lösung der Masse die Schwefelsäure mit Bariumchlorid fällt (Eschka). — Nach Landolt, Sauer, Muck wird der Brennstoff im Sauerstoffstrom verbrannt, das entstandene Schwefligsäureanhydrid in bromhaltiger Salzsäure aufgefangen und die dadurch gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise durch Bariumchlorid gefällt.

Umständlicher ist die Feststellung des Brennwerthes bei absoluten Bestimmungen. Die Wärme gestattet ihrer Natur nach nur die vergleichende Messung irgend einer ihrer Wirkungen. Man pflegt die von einem Brennstoff oder einer Feuerung gelieferte Wärmemenge an der Temperaturerhöhung zu messen, welche sie in einer bestimmten Wassermenge bewirkt, und bezeichnet als Wärmeeinheit oder Calorie (W. E.) die zur Erhöhung von 1 Gewichtstheil Wasser um 1 Grad erforderliche Menge. Man ermittelt stets den absoluten Wärmeeffect und berechnet erforderlichenfalls aus diesem den specifischen durch Multiplication mit dem spec. Gewicht des betreffenden Brennstoffs.

Namentlich früher wurden die von einem Brennstoff gelieferten Calorien theoretisch aus dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt desselben berechnet. Es war ein für alle Mal festgestellt, dass bei einer Verbrennung 1 Gewichtstheil Kohlenstoff die Temperatur von etwa dem 8000fachen, ein Gewichtstheil Wasserstoff die von dem 35000fachen seines Gewichtes Wasser um einen Grad zu erhöhen vermögen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde entweder analytisch ermittelt (eine für die Technik nicht sehr bequeme Methode, weil sie sehr zeitraubend ist und sich ihr nur kleine Mengen des Brennstoffes unterwerfen lassen, während es gerade wünschenswerth ist, aus zahlreichen Proben eine grössere Mittelprobe zu untersuchen), oder man bestimmte die beiden Elemente in Summa aus der zu ihrer Verbrennung erforderlichen Menge von Sauerstoff. Dies war statthaft, so lange nach den älteren calorimetrischen Bestimmungen (Rumford) das Verhältniss der Wärmeeffecte

von Wasserstoff und Kohlenstoff (3 : 1) annähernd den von beiden Elementen bei ihrer Verbrennung aufgenommenen Sauerstoffmengen ($2^2/_3$: 1) gleichgesetzt werden konnte. Favre und Silbermann u. A. haben jedoch das Verhältniss der Wärmeeffecte jener Elemente auf 4,4 : 1 festgestellt; auch sind die von den Elementen gelieferten Wärmemengen nicht ohne weiteres gleich den von Verbindungen derselben hervorgebrachten. Trotzdem wird diese Methode ihrer Bequemlichkeit wegen noch gegenwärtig vielfach benutzt.

Nach Berthier schmilzt man die zu untersuchende getrocknete und feingepulverte Probe in einem Tiegel mit einem Ueberschuss von Bleiglätte zusammen. Der Sauerstoff der letzteren oxydirt den Kohlenstoff und Wasserstoff, z. B. $CxHy + PbO_{\left(2x+\frac{y}{2}\right)} = (CO_2)x + (H_2O)\frac{y}{2}$ und seine Menge ergiebt sich aus dem Gewichte des Bleiregulus, der bei dem Processe entsteht. Die im Material etwa enthaltenen Sauerstoffmengen werden bei der Rechnung berücksichtigt. Dabei wird aber in unrichtiger Weise vorausgesetzt, dass das Verhältniss von Kohlen- und Wasserstoff in allen Brennmaterialien das gleiche sei. Man benutzt das Verfahren daher auch nur für wasserstoffarme Stoffe und erhöht, da sich dies für praktische Versuche als hinreichend genau erwiesen hat, den gefundenen Werth um etwa ein Neuntel.

Jetzt ermittelt man meistens — und gewinnt so unmittelbar für die Praxis verwerthbare Resultate — den Brennwerth als Verdampfungskraft (Karmarsch), d. h. man bestimmt diejenige Wassermenge, welche von 1 Gewichtstheil des zu prüfenden Brennmaterials in Dampf verwandelt wird. Kohlenstoff verwandelt das 12,4fache, Wasserstoff das 52,9fache seines Gewichtes Wasser in Dampf von 150°. Um 1 Kg. Wasser von 0° in Dampf von 100° zu verwandeln sind 640 W. E., in solchen von 150° 652 W. E. erforderlich. Die Bestimmungen werden entweder in kleinen Versuchskesseln, oder häufiger innerhalb des Dampfkesselbetriebes ausgeführt.

2) **Die Heizkraft**, d. h. die Höhe der durch einen Brennstoff oder eine Feuerung zu erzielenden Temperatur lässt sich aus den bei der Verbrennung gelieferten und verzehrten Wärmemengen annähernd berechnen. Sie wird ausgedrückt durch den Quotienten aus dem in Calorien angegebenen absoluten Wärmeeffect und der Summe der Producte aus den Mengen der einzelnen Verbrennungsproducte und deren specifischen Wärmen.

Oder sie lässt sich direkt messen. Die der Feuerung ausgesetzten Theile der Wärmemesser (Pyrometer) dürfen durch die Wärme keine chemische Veränderung erleiden. Die oft benutzte Ausdehnung der Metalle durch die Wärme ist zu diesem Zweck nicht verwendbar, da sie bei hoher Temperatur eine ungleichmässige ist; der Grad, in dem Toncylinder (die man früher ebenfalls zur sicheren Messung verwandte) schwinden, hat sich gleichfalls als nicht proportional mit der Höhe der Temperatur erwiesen. Das Verfahren, die Temperaturhöhe aus der Wärmezunahme zu bestimmen, welche eine bestimmte Menge Wasser dadurch erfährt, dass man eine Metallkugel oder einen Metallstab, welcher der zu prüfenden Temperatur ausgesetzt war, rasch in sie hineinlegt, so wie das andere, in den Wirkungsraum der betreffenden Feuerung eine Reihe von Legirungen von steigenden Schmelzpunkten (wie eine Scala) zu bringen, dann nachher festzustellen, bis zu welcher Legirung eine Schmelzung stattgefunden, bis zu welcher Höhe also die Temperatur sich erhoben hat, sind beide in der Regel schwierig auszuführen.

Im Allgemeinen günstig von der Praxis beurtheilt ist das Pyrometer von Siemens. Das Princip desselben beruht auf der Thatsache, dass die electrische Leitungsfähigkeit eines Drahtes für den galvanischen Strom proportional der Temperaturhöhe, der man ihn aussetzt, geschwächt wird. Diese letztere ist daher durch die leicht messbare Schwächung der Leitungsfähigkeit, welche sie verursacht, bestimmbar. Eine von der British-Association eingesetzte Commission hat jedoch bei vielen dieser Instrumente eine unzulässige Veränderlichkeit im Widerstand des Platins (s. u.) nachgewiesen.

Durch einen galvanischen Strom wird Wasser zersetzt. Während der eine Platindraht direct von der Batterie in das Gefäss mit Wasser eingeführt wird, ist der andere gespalten. Seine beiden Zweige münden jedoch in dasselbe Gefäss mit Wasser und über jedem der beiden befindet sich eine kleine, graduirte Glasglocke, um das entwickelte Gas aufzunehmen. Unter diesen Umständen würde von beiden Zweigen in gleichen Zeiten gleichviel Gas entwickelt werden. Der eine Zweig wird aber unter geeigneten Schutzeinrichtungen vor seinem Eintritt in das Wasser durch die auf ihre Temperatur zu untersuchende Feuerung geführt. Die Schwächung, welche er durch die von dieser entwickelten Wärme in seiner Leitungsfähigkeit erleidet, drückt sich in der schwächeren Gasentwicklung aus, die sich mit der Wirkung des anderen, nicht durch die Feuerung

geleiteten Zweiges vergleichen und dadurch feststellen lässt. Mit Hilfe einer von Siemens entworfenen Tabelle lässt sich aus der Differenz der in gleicher Zeit von beiden Zweigen entwickelten Gasmengen die Höhe der Temperatur bestimmen.

Die aus einer Heizvorrichtung entweichenden **Feuergase** lassen sich rasch, leicht und annähernd genau durch den Apparat von Orsat auf ihren Gehalt an Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff prüfen. Man fängt durch Ansaugen ein bestimmtes Volum der Rauchgase in einer graduirten Röhre auf, schliesst dann die Verbindung der letzteren mit dem Rauchkanal ab und treibt darauf das gemessene Gas in ein mit Natronlauge gefülltes Gefäss, in dem das Kohlensäureanhydrid rasch verschluckt wird. Jetzt wird das Gasgemenge in die graduirte Röhre zurückgesogen. Die Volumverminderung drückt die Menge des vorhanden gewesenen Kohlensäureanhydrids aus. Darauf treibt man das übriggebliebene Gas in ein Gefäss, in dem es zur Absorption des Kohlenoxyds mit einer salmiakhaltigen Ammoniaklösung und mit Kupfer in Berührung kommt, zuletzt, nachdem wiederum die Volumabnahme in der graduirten Röhre gemessen wurde, führt man es in ein Gefäss mit Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffs. Das übrigbleibende Gas ist Stickstoff.

4. Kälteerzeugung*).

Verwendung. Die Kälte wird fast allgemein in Gestalt von Eis (aufgespeicherte Kälte) verwandt. Man benutzt sie 1) zur Verhütung physiologischer und chemischer Vorgänge. In allergrösster Ausdehnung zur Abkühlung der bei niedriger Temperatur in Gährung zu bringenden Bierwürze. (In der Dreherschen Brauerei wurden dazu 1862 fast 32 Millionen Kg. Eis — auf das Liter Bier etwa 1 Kg. — verwandt.) — Zur Erhaltung von Nahrungsstoffen in der Hauswirthschaft. (Dazu wurden in Newyork 1866 2½ KgCtr. auf den Kopf, in Berlin 1871 300000 KgCtr. verbraucht). Versuchsweise ist die Kälte beim Versandt australischen Fleisches benutzt.

*) Ausführlich in Meidingers Abhandlung in Hoffmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie.

2) Zur Aenderung des Aggregatzustandes, Begünstigung der Krystallisation. Wahrscheinlich wirkt sie dabei häufig wie die Wärme zur Unterstützung chemischer Reactionen: so bei der Umsetzung von Salzlösungen, z. B. $SO_2O_2Mg + 2NaCl = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$. Das Natriumsulfat scheidet sich aus der Lösung ab. — In der Stassfurter Industrie und bei der Verarbeitung der Seewassermutterlaugen, früher auch bei Trennung des Paraffins und Stearins von den niedrigschmelzenden Oelen, jetzt noch zur Scheidung der fetten Oele vom Spiritus in der Parfümerie benutzt. 3) Zur Darstellung von gefrorenen Speisen (wobei eine Temperatur von — 12° C. erforderlich ist). 4) Zur Abkühlung der Luft (in Bierkellern, Theatern u. A.).

Da die von der Natur gelieferte Menge Eis der stetig zunehmenden Nachfrage nicht immer genügt, so wird es seit 15—20 Jahren künstlich (Kunsteis) dargestellt. Das Kunsteis ist meist nur durch sein Aeusseres (undurchsichtig, milchigweis) vom Natureis unterschieden. — In Newyork kostet 1 KgCtr., 0,5 M., in Berlin 0,39 M.

Eisfabrikation. Für die zur Eisbildung erforderliche Temperaturerniedrigung des Wassers benutzt man die Eigenschaft der Stoffe beim Uebergang in einen mehr Wärme erfordernden Aggregatzustand, Wärme zu binden und daher diese ihrer Umgebung zu entziehen. — Man erzeugt Eis durch 1) Auflösen von Salzen, 2) Verdunsten von Flüssigkeiten, 3) Wiederausdehnung zusammengepresster Gase.

1) **Eiserzeugung durch Auflösen von Salzen.** (Kältemischungen.) Kältemischungen werden im Grossbetrieb nicht verwandt, weil sie vier bis fünfmal theurer sind als die Anwendung von Eis. Man benutzt sie nur der Bequemlichkeit wegen für den Gebrauch im Hause und in der Kleinindustrie (z. B. in der Toilettenfabrikation) und hier in der Regel die Eis-Kochsalzmischung nach dem von Meidinger vereinfachten Verfahren, bei welchem man das Kochsalz nicht in fester Form, sondern (ebenso wirksam) in einer, durch eingelegtes Salz stets gesättigt gehaltenen Lösung verwendet.

Die kälteerzeugende Kraft der wichtigsten Kältemischungen (nach Meidinger).

Kältemischung.	anzuwendende Menge in Kg.		Temperatur-erniedrigung	Kosten in R.-Mark zur Bildung von 1 Kg. Eis
	Salz	Wasser		
1 Kochsalz, 3 Eis	0,5	1,5	21°	0,34—0,12
3 kryst. Glaubersalz, 2 conc. Salzsäure	2,7	1,8	37°	1,0—0,6
2 Ammonnitrit, 1 Salmiak, 3 Wasser	3	3	30°	7,6—6,8
3 Salmiak, 2 Salpeter, 10 Wasser	2,6	4,2	26°	2,6—2,2
3 Salmiak, 2 Salpeter, 4 Glaubersalz (kryst.), 9 Wasser	2,5	2,5	32°	1,8—1,6

2) **Eiserzeugung durch Verdampfen von Flüssigkeiten.** Dazu sind solche billige Flüssigkeiten geeignet, welche a) einen möglichst niedrigen Siedepunkt besitzen. [Aether siedet bei + 35°, Schwefligsäureanhydrid bei — 8°, Methyläther bei — 21°, Ammoniak bei — 33°]; b) möglichst viel Wärme bei ihrer Verdampfung aufnehmen (hohe spec. Wärme besitzen). [Aether sowie Schwefligsäureanhydrid binden 90, Ammoniak 500, Wasser 583 Calorien]; c) in Dampfgestalt grosse Löslichkeit in irgend einer billig zu beschaffenden Flüssigkeit besitzen und daher eine Luftpumpe (zur Beschleunigung der Verdunstung) entbehrlich machen. [Ammoniakgas wird bei 0° durch $\frac{1}{1050}$ seines Volums Wasser, Wasserdampf fast in gleicher Weise durch Schwefelsäure verschluckt].

Demgemäss sind die Ammoniakeismaschinen (A) am ausgedehntesten im Gebrauch. Sie gestatten eine Temperaturerniedrigung auf — 50° und können in consumreichen Städten

mit Natureis concurriren; nächst ihnen werden Aethermaschinen (B), in geringstem Umfange Wassereismaschinen (C) verwandt.

A. *Ammoniakmaschinen.* Am ausgedehntesten sind die von Ferd. Carré im Gebrauch. Sie werden a) für unterbrochenen oder b) für stetigen Betrieb eingerichtet, liefern im ersten Falle 1—2 Kg., im zweiten 25—200 Kg. Eis in der Stunde.

a) Mit unterbrochenem Betriebe. Eine höchst gesättigte wässrige Ammoniaklösung wird in einem schmiedeeisernen, cylinderförmigen Kessel auf 130—140° erwärmt. Das sich entwickelnde Gas entweicht in ein ähnliches, nach unten sich verengendes Gefäss mit doppelter Wandung. Zwischen diese beiden Wandungen begiebt sich das Ammoniak und wird dort durch die Abkühlung des diesen Behälter (in einem weiteren Kübel) umgebenden Wassers sowie durch den hohen, von der Erwärmung herrührenden Druck zu flüssigem Ammoniak verdichtet. Nachdem die grösste Menge des Gases übergetrieben ist, rückt man den ganzen Apparat in der Weise ein Stück weiter, dass der bisher über dem Feuer befindliche Kessel in den Kübel mit Wasser, das Verdichtungsgefäss, welches sich bisher dort befand, ins Freie zu stehen kommt. Das von Ammoniakgas fast vollständig befreite Wasser in dem jetzt gekühlten Entwicklungsgefässe besitzt in Folge seiner Abkühlung grosse Begier sich wiederum mit Ammoniakgas, welches es ja an seiner Oberfläche unmittelbar berührt, zu sättigen, während das verdichtete Ammoniak sehr heftig sich zu vergasen strebt, also auf das Wasser drückt. Dadurch, dass nun rasch das den ganzen Apparat erfüllende Gas vom Wasser aufgenommen wird, entsteht zunächst ein Luft- (richtiger Ammoniakgas-) verdünnter Raum, der eine immer neue rasche Verdampfung des verdichteten Ammoniaks bewirkt. Da das Wasser in dieser Weise fortwährend stark Ammoniakgas verschluckt und dadurch den Druck über dem flüssigen Ammoniak fortnimmt, so geräth dasselbe bald ins Sieden, ist in kurzer Zeit vollständig vom Wasser aufgenommen und in das Gefäss, in dem es sich ursprünglich befand, zurückgekehrt. Dabei entzog es seiner Umgebung soviel Wärme, dass ein mit Wasser gefüllter Blechcylinder, der so in das Verdichtungsgefäss eingesetzt war, dass ihn das Gefäss mit dem verdunstenden Ammoniak rings umgab, nun einen Eiscylinder von —40° C. enthält. Der Process beginnt von neuem und setzt sich in gleicher Weise fort. Die Wärme von einem Kg. Holzkohle, welche zur Erhitzung der Ammoniaklösung benutzt wurde, liefert etwa 5 Kg. Eis von —40°.

b) Mit stetigem Betriebe. (Fig. 21.) In dem stetig wirkenden Apparate sind die Principien der Rectification und der Dephlegmation (s. S. 11) benutzt, und wird in sinnreicher Weise die beim unterbrochenen Betriebe verlorengehende Wärme zur Erwärmung verwerthet. Der Entwicklungskessel A aus verzinktem Schmiedeeisen enthält in seinem oberen Theile ein System von Becken, auf denen die Ammoniaklösung hinab in den unteren Theil fliesst, ihr entgegen strömen die aus jenem durch directe Feuerung entwickelten, noch ammoniakarmen, wasserreichen Gase, welche dabei fort-

schreitend immer wasserärmer und ammoniakreicher werden. Sie gelangen fast wasserfrei in den Kühlapparat (Condensator) J J, in dem sie je nach der Temperatur des Kühlwassers (0°—20°) unter

Fig. 21.

geringerem oder höherem Druck (4,4—8,5 Atmosphären) verdichtet werden und durch einen Regulator M im Ausströmen geregelt, in den mit Chlorcalciumlösung gefüllten Verdunstungsbehälter (Eisbilder) Q gelangen. Die Chlorcalcium- (oder Kochsalz-) Lösung wird ihres niedrigen Erstarrungspunktes wegen als Mittel zur Uebertragung der Kälte auf das gefrierende Wasser benutzt. Die Wiederaufnahme des in Q entwickelten Ammoniakgases geschieht in einem vierten, gekühlten Gefässe U, durch die aus dem untersten Theile des Entwickelungskessels A fortwährend ausfliessende, in X und Y gekühlte, fast ammoniakfreie Lösung. Aus U wird die neu gesättigte Lösung auf das oberste Becken des Entwickelungskessels A gepumpt. — Man construirt die Maschinen mit einer Leistungsfähigkeit von $7^1/_2$—500 Kg. die Stunde. Sie liefern mit 1 Kg. Kohle 4 bis 14 Kg. Eis zu 0,35—0,18 M. für 100 Kg. und kosten 2250 bis 30000 M. (Auf 100 Kg. Eis geht $^1/_2$ Kg. Ammoniak verloren.)

Man hat auch versuchsweise (Mort und Nicolle) in der Ammoniakmaschine die Verdichtung durch eine Luftpumpe beschleunigt.

B. *Aethermaschinen.* Bei der bestconstruirten (Siebe in London) wird der Aether aus einem Behälter (Kälteerzeuger), durch unausgesetzte Thätigkeit einer doppelt wirkenden Luftpumpe rasch fort- und zwar, um gleich wieder verdichtet zu werden, durch ein gekühltes, hinreichend langes Schlangenrohr hindurchgesogen und in nun wieder flüssiger Gestalt gleich in den Kälteerzeuger zurückgepresst. Auf diese Weise erreicht man in letzterem fortwährend die gewünschte Temperaturerniedrigung. Um sie auszunutzen, liegt in dem Kälteerzeuger ein System von Schlangenröhren, durch welches unausgesetzt eine Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung hindurch und nach demjenigen Gefässe hinfliesst, in dem das Eis gebildet werden soll (Eisbilder). Das Wasser wird in länglich viereckigen Kästen in jene eingehängt und, sobald es erstarrt ist, durch neues ersetzt. (Die Ausbeute beträgt auf 1 Kg. Kohle 4—5 Kg. Eis.)

Aehnlich construirt und von ziemlich gleicher Wirkung sind die namentlich neuerdings (Tellier) benutzten Methyläthermaschinen. Der niedrige Siedepunkt des Methyläthers (—21° C.) gestattet sehr rasche, namentlich für medicinische Zwecke geeignete Eiserzeugung: Kleine gusseiserne, mit einem Hahn versehene Gefässe werden mit comprimirtem Methyläther (durch zehn Atmosphärendruck) angefüllt. Sie bringen, in Wasser gestellt, nach Oeffnung des Hahns, wobei das Gas entweicht, dasselbe zum Gefrieren.

Auch die niedrigst siedenden Theile des Petroleums und der Schwefelkohlenstoff sind wie der Aether verwandt worden. — Versuche, Kohlensäure in sinnreicher Weise gleichzeitig zur Kälte- und Krafterzeugung zu verwenden (Seyboth in Wien) sind bisher ohne Erfolg geblieben.

C. *Wassereismaschinen.* (Von Edmund Carré erfunden, von Eigel und Lesemeister in Cöln fabricirt). Die Verdunstung des Wassers, mittelst welcher die Kälte entwickelt werden soll, wird

durch unausgesetzte Fortnahme des gebildeten Wasserdampfes beschleunigt. Man bewirkt diese gleichzeitig durch fortwährendes Auspumpen (Evacuiren) und anhaltendes Absorbiren des Wasserdampfes mittelst 66grädiger Schwefelsäure. Ein halb mit Säure gefüllter Bleicylinder steht mit einer Luftpumpe und einem kleinen, mit dem zu gefrierenden Wasser gefüllten Gefässe in Verbindung. — Die Wirkung ist sehr gross, 1 Kg. Kohle liefert 17 Kg. Eis. Bei kleineren Maschinen kommen 100 Kg. auf 0,25—0,30 M., bei grösseren auf 0,10—0,15 M. [Die Maschine ist besonders für Gasthäuser, Krankenhäuser und den Hausgebrauch empfohlen, wird aber von Meidinger beanstandet, weil die kleinste Menge eintretender Luft den Betrieb aufhebt, die Handhabung der concentrirten Schwefelsäure misslich und der Verschluss schwierig zu bewerkstelligen ist.]

3) **Eiserzeugung durch Wiederausdehnung von verdichteten Gasen** (Lufteismaschinen). Man verdichtet Luft mit 2—4 Atmosphärendruck und lässt die durch die Verdichtung erhitzte Luft sich auf + 30° C. abkühlen. Bei ihrer Wiederausdehnung auf eine Atmosphäre erzeugt sie eine Temperatur von — 25 bis — 70° C. — Luft von 20° C. durch Druck von 3 Atmosphären verdichtet, dann auf 30° abgekühlt, liefert für jedes Kg. verbrauchter Kohle theoretisch 5, in Wirklichkeit $2^1/_2$ Kg. Eis.

Bei der Maschine von Windhausen wird die Luft in einem dem Dampfmaschinencylinder ähnlichen Behälter mittelst Kolben unter Abkühlung verdichtet, dann in den Eiserzeuger gepresst und darauf zur Beschleunigung der Ausdehnung aus diesem wieder fortgezogen. In der Regel findet durch dieselbe Pumpe in demselben Cylinder gleichzeitig auf der einen Seite Verdichtung der Luft und Pressung nach dem Eiserzeuger hin, auf der anderen Ausdehnung d. h. Ansaugen der sich wieder ausdehnenden Luft von dem Eiserzeuger her statt. Neuerdings spritzt man auch während des Zusammendrückens zur Abkühlung der Luft Wasser in den Cylinder ein. — Die Maschine ist weniger wirksam als die Ammoniakmaschine, aber mehr geeignet zur Erzeugung kalter Luft, z. B. für Krankenhäuser, Versammlungsräume u. s. w. als jene. Namentlich für Bierlagerkeller hat sich die Anwendung von kalter Luft an Stelle von Eis bewährt, weil dadurch eine feuchte, die Schimmelbildung unterstützende Atmosphäre vermieden wird. — Die Maschine verbraucht keinen besonderen Stoff, sie liefert (Nehrlich & Comp., Frankfurt a/M.) mit einer Dampfmaschine von 40 Pferdekräften in der Stunde 2500 Cm. Luft von — 30 bis — 50° C. und kostet 66000 M.

Aufbewahrung des Eises. Es handelt sich dabei um möglichst vollständigen Ausschluss der strahlenden und der leitenden Wärme aus dem Lagerraum.

Der strahlenden Wärme entgeht man durch Wahl eines schattigen Ortes als Lagerstätte. — Da der Erdboden und die Luft weniger wärmeleitend sind als Wasser (man hat im Juli Thon gefunden, der noch in der Mitte gefroren war), so lagert man, um die leitende Wärme möglichst auszuschliessen, Eis in trockenen Erdschichten (nicht in feuchten Kellern) und sorgt dafür, dass dasselbe nur von ruhenden Luftschichten, mindestens 0,3 M. weiten, mit schlecht wärmeleitenden Stoffen (Spreu, Torf, Sägespähne) gefüllten Doppelwandungen umgeben sei. Würden durch Bewegung immer neue Lufttheile zum Eis gelangen, so würden diese ihre Wärme theilweise an das Eis abgeben und es schmelzen. — Man vermeidet, dass das Eis der Berührung mit Luft eine grosse Oberfläche biete (sammelt also grosse, dichte Stücke).

Unter diesen Verhältnissen schmilzt jährlich nur eine etwa 15 Ctm. dicke Schicht der aufgespeicherten Menge. — Wichtig ist es, das Eis bei möglichst niedriger Temperatur zu sammeln, weil es um so schlechter Wärme leitet, je kälter es ist, weil ferner die beim Oeffnen der Lagerstätte etwa eingeführte Wärme alsdann nicht gleich zum Schmelzen, d. h. zum Erzeugen des verderblichen Wassers verwandt wird, weil endlich etwa herabsickerndes Wasser gleich erstarrt.

Um in den feuchten Eiskellern die Bildung und das Herabfallen von Wassertropfen, welche leicht an der wärmeren Decke des Kellers sich sammeln, zu vermeiden, muss mitunter durch Luftzug (Lüftung) das Wasser fortgeführt werden. Brainard umgeht dies dadurch, dass er geeignete Metallbleche anbringt, auf denen die Niederschläge, ohne mit dem Eis in Berührung zu kommen, gesammelt und abgeführt werden.

Spezieller Theil.

I. Gewinnung von Kalk

(die ausgedehntest verwandte basische Verbindung).

Erzeugnisse. 1) Kalk, gebrannter Kalk, Aetzkalk, Kalkerde, Calciumoxyd (CaO); schmutzig weisse, harte Stücke, mit wechselnden Mengen von Eisenoxyd, Magnesia, Thon u. A. verunreinigt. 2) Gelöschter Kalk, Kalkpulver, Mehlkalk, Kalkhydrat, Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$; ein feines, weisses Pulver, zu dem die Kalkstücke in Berührung mit etwa 52 Proc. Wasser (Löschen) unter Wärmeentwickelung (150° C.) und Volumvergrösserung (um das Dreifache) zerfallen: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Der gelöschte Kalk verliert sein Wasser erst bei einer Temperatur von über 300°. Er lässt sich in Wasser vertheilen (Kalkbrei, Weisskalk, Kalkmilch) und in viel Wasser (763,2 Th.) lösen (Kalkwasser).

Kalk, welcher sich rasch unter bedeutender Wärmeentwickelung und Volumvergrösserung (Wachsen, Gedeihen) löscht, dabei zu einem zarten, feinen, unfühlbaren Pulver zerfällt und einen fetten, schlüpfrigen, zähe anfühlbaren Brei liefert, heisst fetter Kalk. Solcher, der umgekehrt ein rauhes, körniges Kalkmehl und einen sog. kurzen Brei liefert, heisst magerer Kalk. Letzterer ist zu vielen Verwendungen (z. B. Mörtel- und Sodafabrikation) unbrauchbar. Die Magerkeit wird verursacht durch die Gegenwart von Magnesia und Silikaten, namentlich denen des Aluminiums (Thon). Ein Gehalt von 10 Proc. Magnesia macht den Kalk mager, ein solcher von 25 Proc. macht ihn unbrauchbar. — Magnesia und Silikate beeinträchtigen auch die Feuerbeständigkeit des Kalks, befähigen ihn aber zur Herstellung von hydraulischem Mörtel.

Der Kalk (CaO) muss, da er unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäureanhydrid aus der Luft zerfällt und unwirksam wird, frisch verwandt oder unter Luftabschlus aufbewahrt werden (s. u.).

Verwendung. Calciumoxyd und -hydroxyd bilden diejenigen basischen Verbindungen, welche vermöge ihrer Billigkeit und der Leichtigkeit einen Ueberschuss von ihnen durch Bildung von (unlöslichem) Calciumcarbonat zu beseitigen, eine sehr ausgedehnte Verwendung in der chemischen Industrie besitzen. So in den Fabrikationen von Soda nach Le Blanc und aus Kryolith, von Chorkalk und Kaliumchlorat, von Stearin, Seife, Ammonium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd, von Glas, von Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, in den hüttenmännischen Processen (namentlich als Zuschlag und in der Platingewinnung), in der Zucker-, besonders der Rübenzuckerfabrikation, zur Reinigung des Leuchtgases von Kohlensäureanhydrid (und Schwefelwasserstoff), in der Färberei (Indigküpe), Gerberei (zum Enthaaren der Häute) und Bleicherei, zur Desinfection, zum Weichmachen des Wassers, zum Beizen des Getreides, zur Herstellung feuerfester Tiegel. — Die Eigenschaft des Calciumhydroxyds an der Luft unter Abscheidung von Wasser Kohlensäureanhydrid aufzunehmen: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CO . O_2Ca + H_2O$ und dabei steinartig zu erhärten, veranlasst die massenhafte Verwendung desselben als Mörtel (s. d.), d. h. als Mittel zur Verbindung der einzelnen Bausteine zu einem steinartigen Ganzen. — Kalk dient ausserdem als Anstrichfarbe, zur Herstellung gewisser Kitte (zur Lichterzeugung bei Erhitzung durch ein Knallgasgebläse Drumond'sches Licht) u. vielen A.

Rohstoff. Gewöhnlicher Kalkstein; graugelbe bis braune, undurchsichtige Massen von Calciumcarbonat, $CO . O_2Ca$, mit Verunreinigungen von Magnesiumcarbonat, Eisen, Thon u. A. Der Kalkstein bildet in verschiedenen Formationen Lager und Bänke von grosser Ausdehnung und Mächtigkeit. [Die besseren Arten: Marmor, Doppelspath, lithographischer Stein, Kreide werden anderweitig technisch verwandt.] Die Verwendbarkeit des Kalksteins für die Kalkfabrikation hängt von seinem Gehalt an Magnesia und Thon (s u.) ab. Man überträgt die Bezeichnungen des Kalkes „fett“ und „mager“ auch auf den Kalkstein. Derselbe wird bis zu einem Gehalte von 59 Proc. Calciumcarbonat verarbeitet.

Fabrikation. Uebersicht. Kalkstein wird durch Erhitzung auf 600—800 ^{0} C. (Kalkbrennen) in Kohlensäureanhydrid,

welches gasförmig entweicht, und zurückbleibendes Calciumoxyd zerlegt: $CO . O_2Ca = CaO + CO_2$. Die Verbindungsneigung zwischen Kalk und Kohlensäureanhydrid ist bei dieser Temperatur 27mal so gross als bei gewöhnlicher oder bei 100^0—110^0. Steigt die Temperatur beim Brennen zu hoch, so sintert der Kalkstein äusserlich vermöge seines Thongehaltes (es bildet sich Calciumsilikat), das Kohlensäureanhydrid kann in Folge dessen aus dem Kern nicht entweichen (todtgebrannter Kalk). Bleibt die Temperatur zu niedrig, so wird der Kalkstein gleichfalls nicht bis auf den Kern zerlegt (nicht gargebrannt). Wird zu rasch erhitzt, so bildet sich Monocalciumcarbonat (Calciumbicarbonat) $(CO . OH . O)_2Ca$. In allen diesen Fällen löscht sich der Kalk nachher schlecht. Der Process ist beendigt, wenn das Product als eine weissglühende Masse erscheint. Er dauert um so länger, je grösser und dichter die ihm unterworfenen Stücke sind; andererseits ist aber das Erzeugniss um so haltbarer, je weniger Oberfläche es der Luft bietet.

Um die Lostrennung des Kohlensäureanhydrids zu beschleunigen, wird ein kräftiger Zug zur Fortführung der abgeschiedenen Mengen hergestellt. [Man hat zu diesem Zweck sogar Wasserdampf im Kalkofen erzeugt]. Der Kalkstein verliert beim Brennen 44 Proc. an Gewicht, 5—10 Proc. an Volum.

Das Brennen des Kalksteins wird mit jeder Art von Brennstoff vorgenommen, und zwar 1) (nur noch selten) in den Kohlenmeilern ähnlichen Meilern (England und Schottland). Ein solcher fasst 40—50 Cm., wird in 4—5 Tagen aufgebaut, in 5—6 Tagen fertig gebrannt; 2) in cylindrischen oder prismatischen Gruben (Böhmen); 3) in den Meilern ähnlichen, aus dem zu brennenden Stein selbst erbauten Feldöfen; 4) (am ausgedehntesten) in bleibenden Oefen, selten liegenden Flamm-, meist stehenden Flamm- oder Schachtöfen. Man unterscheidet bei den letzteren erstens zwischen solchen, in denen der Betrieb ein unterbrochener (periodischer) und solchen, bei denen er ein ununterbrochener (continuirlicher) ist; zweitens zwischen solchen, in denen Brennstoff und Kalkstein in unmittelbarer Berührung mit einander sind — sie werden in abwechselnden Schichten in denselben eingetragen — (Oefen mit sog. kleiner Flamme) und solchen, bei denen die Wärme von einer oder mehreren besonders angelegten Feuer-

stätten ausgeht (Oefen mit sog. grosser Flamme). Demnach hat man Kalköfen a) mit unterbrochenem Betrieb und grosser Flamme, b) mit unterbrochenem Betrieb und kleiner Flamme, c) mit ununterbrochenem Betrieb und grosser Flamme, d) mit ununterbrochenem Betrieb und kleiner Flamme.

a) Die Oefen mit *unterbrochenem* Betrieb und *grosser Flamme* haben einen cylindrischen, etwas ausgebauchten, auch wohl ellipsoidischen, inneren Schacht. Auf dem Grunde desselben wird aus dem Kalkstein selbst ein Gewölbe erbaut, welches die Feuerung bilden soll. Bei grösseren Oefen legt man mehrere solcher Feuerungen an. Auf das Gewölbe werden sodann die übrigen Kalksteine geschüttet. Soll schwerverbrennlicher Brennstoff wie Steinkohle, Braunkohle verwandt werden, so legt man einen Rost ein. Im Anfange wird nur schwach erhitzt und die Temperatur langsam gesteigert, um ein Bersten der das Gewölbe bildenden Steine zu vermeiden. Häufig setzt man in die Axe des Ofens eine Stange ein, die nachher verbrennt und dadurch einen den Zug befördernden Canal schafft.

b) Die Oefen mit *unterbrochenem* Betrieb und *kleiner Flamme* gleichen in der Form den eben beschriebenen, sie besitzen meist am Grunde mehrere Oeffnungen, um den Kalk zu „ziehen“. Zum Inbetriebsetzen verwendet man Holz als Brennstoff, beim Betriebe selbst Steinkohlenklein. Dieses wird, mit Kalkstein geschichtet, in die Einfüllöffnung (Gicht) eingetragen.

c) Oefen mit *ununterbrochenem* Betrieb und *grosser Flamme*. Sie bestehen in der Regel aus einem cylindrischen Schachte und werden besonders für wasserstoffreichen (flammegebenden) Brennstoff, namentlich solchen, der sich nicht zum Einschichten eignet, verwandt. Die Feuerung ist entweder eine direct aus Feuerungen, welche sich neben dem Ofen befinden, entwickelte, oder es werden indirect in neben dem Ofen befindlichen Generatoren erzeugte Gase verbrannt. — Der sehr beliebte in diese Gruppe gehörende Rüdesdörfer Ofen besteht aus einem runden, doppelwandigen Schacht. In den Raum zwischen den Wandungen ist ein die Wärme schlecht leitender Stoff gefüllt. Die um den Schacht herumliegenden 3—5 Feuerungen befinden sich nicht in gleicher Höhe mit der Schachtsohle, sondern etwa 4 M. über derselben. Auf diese Weise bleibt der fertig gebrannte Kalk, nachdem er die Zone der Feuerungen durchschritten hat, noch eine Weile zur Abkühlung und Wärmeabgabe an den zu brennenden Kalkstein im Ofen. In dem Maasse als unten Kalk gezogen wird, füllt man oben Kalkstein durch die Gicht ein, ja thürmt denselben dort zu einem Haufen auf. — Die Oefen mit Gasheizung finden namentlich in den mit der Zuckerfabrikation verbundenen Kalkbrennereien Anwendung. Man benutzt dort gleichzeitig das entweichende Kohlensäureanhydrid. Sie gestatten wie jede Gasfeuerung (S. 30) bessere Ausnützung des Brennstoffs (Ersparniss um mehr als die Hälfte). Die Gase passiren, bevor sie zur Verbrennung gelangen, den heissen, eben fertig gebrannten Kalk, um durch diesen vorgewärmt zu werden.

Aus dem obersten Theile des Schachtes saugt man die flüchtigen Verbrennungsproducte mit einem Gehalt von 19 Proc. Kohlensäureanhydrid fort.

d) Oefen mit *ununterbrochenem* Betrieb und *kleiner Flamme*. Die Form derselben ähnelt entweder mehr oder weniger einer Flasche (Flaschenöfen) oder der eines Trichters (Trichteröfen). Sie besitzen in der Regel mehrere Oeffnungen zum Ausziehen des Kalkes. Vor diesen sind häufig Roste angebracht, um die Asche und den Kalkstaub von den Stücken zu trennen. — In dem Maasse, als man unten fertig gebrannten Kalk zieht, wird oben Kalkstein, mit Brennstoff geschichtet, nachgefüllt. — Die vollendetste Form dieser Oefen sind die Ringöfen (S. 41) und die Canalöfen (S. 42). — Im Swans'schen Ofen sind wie beim Ringofen 6 Abtheilungen miteinander verbunden. Jede derselben besitzt einen Kettenrost, auf dem der Brennstoff allmälig vorrückt und mit stark erhitzter Luft in Berührung kommt.

Der ununterbrochene Betrieb liefert das gleichmässigste Product, weil die Steine alle im Ofen herrschenden Temperaturen nacheinander durchlaufen. Er ist der ökonomischeste, aber nur bei unausgesetztem und gleichbleibendem Absatz der Waare möglich. — Die Oefen mit kleiner Flamme gestatten eine vollständigere Ausnutzung des Brennstoffs als die mit grosser, aber das Feuer ist weniger leicht zu regeln; durch die unmittelbare Berührung von Brennstoff und Kalk wird der letztere leicht in seiner Eigenschaft geschädigt. Der Kalkstein muss auch mehr zerkleinert werden. Dadurch entstehen Kosten und das Erzeugniss wird in eine weniger haltbare (der Luft zugänglichere) Form gebracht.

Löschen des Kalks. Nimmt man dabei (s. o.) zu wenig Wasser, so werden nicht alle Theilchen in Hydroxyd übergeführt (Verbrennen des Kalks), taucht man ihn, wie dies zu geschehen pflegt, in einem Korbe in Wasser unter, so dass er zu Pulver zerfällt, so beträgt die Volumzunahme nur das $2^1/_2$fache, während dieselbe bei richtiger Wasserzugabe das $3^1/_2$fache ausmacht. — Die gleiche Trägheit beim Löschen (der Kalk wächst, gedeiht schlecht) bewirkt ein Magnesium- und Aluminiumgehalt (s. o.).

Aufbewahrung von a) *Kalk für die Mörtelbereitung*. Man besprengt den gebrannten Kalk nur mit soviel Wasser, dass er zu Pulver zerfällt, lässt den Haufen 8 Tage liegen, trennt durch ein Sieb mit $^1/_2$ Mm. weiten Maschen die gröberen Theilchen, die man zerreibt und von neuem löscht, und bewahrt das Product vor Regen geschützt auf. b) Als *Brei* erhält man ihn bei guter Beschaffenheit durch das Einsumpfen. Nachdem der Kalk mit der dreifachen Menge Wasser gelöscht worden ist, verdünnt man ihn mit einer gleichen Menge und bringt die Masse in eine Grube, welche mit Brettern und auf diesen mit Sand (einige Ctm. hoch)

bedeckt wird. Das überschüssig zugesetzte Wasser sickert rasch durch die Wandungen der Grube, und führt auch die im Kalk enthaltenen Alkalisalze, welche bei der nachherigen Verwendung schädlich wirken würden, ab. Die noch nicht gelöschten Theile werden durch dieses Verfahren nachträglich gelöscht, der Kalk wird fetter und speckiger. Man hat derartige, noch aus der Römerzeit stammende Gruben aufgefunden, in denen der Kalk nur an der Oberfläche erhärtet war.

Chemische Aufsicht. Der Aetzkalk wird meistens nur nach den beim Löschen einer Probe auftretenden Erscheinungen (rasches, langsames Löschen; Entwickelung von mehr oder weniger Wärme) beurtheilt. — Die Concentration von Kalkmilch ermittelt man durch Bestimmung des spec. Gewichts mittelst Aräometer.

II. Trockene Destillation von Brennstoffen.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Brennstoffe von hoher Heizkraft: Holzkohle, Koks. 2) Farbstoff liefernde Rohstoffe: Benzol, Toluol, Anthracen (Phenol), Naphtalin (Methylalkohol) u. a. 3) zu verschiedenen Zwecken verwandte Stoffe: Ammoniak, Essigsäure, Phenol und Verwandte (Carbolsäure) u. a.

Rohstoffe. Vorzugsweise 1) Holz, 2) gewöhnliche Steinkohle und 3) diejenigen Braunkohlen-, sowie die diesen ähnlichen Steinkohlenarten, welche die bei ihrer Bildung entstandenen, flüchtigen Producte zum grössten Theil noch (schwammartig aufgesogen) enthalten, so die Schweelkohle, die Boghead- und Cannel-Kohle.

Torf steht seiner Verarbeitung und seinen Producten nach zwischen Holz- und Schweelkohle. Er wird, weil er vorwiegend die wenig werthvolle Carbolsäure liefert, namentlich in Deutschland wenig verarbeitet. Er giebt nur 30—35 Proc. sehr aschenreiche, zerbrechliche Koks, 3 Proc. eines dem Braunkohlentheer ähnlichen Theers und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt. — Noch weniger als Torf wird die gemeine Braunkohle destillirt.

Fabrikation. Das Wesen derselben besteht in der Nachahmung, beziehungsweise Fortsetzung des von der Natur eingeleiteten Zersetzungsprocesses und zwar durch Erhitzung bei Luftabschluss (trockene Destillation), die Holzfaser (Cellulose) und ihre Verwandlungsproducte, namentlich die Schweelkohle und Steinkohle (S. 27) zu zerlegen in einen 1) an Kohlenstoff reichen, an flüchtigen Bestandtheilen armen Destillationsrückstand: Holzkohle und Koks; 2) ein an Wasserstoff (Stickstoff und Sauerstoff) reicheres, an Kohlenstoff ärmeres Destillat. Dieses besteht aus einer zähflüssigen Masse: Theer, einer wässrigen Lösung: Theerwasser, und einem Gemenge von Gasen. — Von den werthvollsten Producten enthält der Theer feste und flüssige Kohlenwasserstoffe (Paraffin, So-

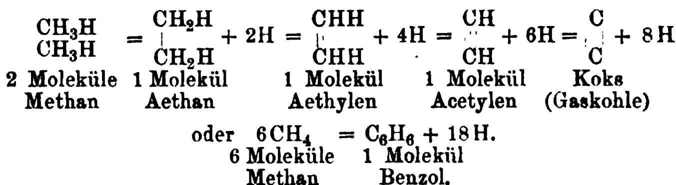
laröl, Benzol, Naphtalin, Anthracen), das Gas gasförmige (unter Umständen auch Wasserstoff), das Theerwasser etwa vorhandene Essigsäure (Methylalkohol) und Ammoniak.

Der Verlauf des Processes und damit die Ausbeute an den genannten Producten ist verschieden a) nach der verschiedenen Beschaffenheit des der Destillation unterworfenen Rohstoffs, b) nach der verschiedenen Art der Ausführung der Destillation, nämlich der Höhe der dabei gegebenen Temperatur, der Schnelligkeit, mit der letztere entwickelt wurde und der Zeit, während welcher die Destillationsproducte der Hitze ausgesetzt waren (s. Tabelle S. 63).

a) je wasserstoffreicher das Material ist, um so mehr flüchtige Producte (Theer, Theerwasser und Gas), um so weniger Koks entstehen (unter dieser Bezeichnung auch Holzkohle verstanden).

Holz liefert daher mehr flüchtige Producte als Torf, dieser mehr als Braunkohle, diese mehr als Steinkohle. — Seines relativ hohen Sauerstoffgehaltes wegen giebt Holz vorwiegend saure Producte (Essigsäure); ebenso der dem Holz verwandte Torf (Phenol und Verwandte). Das Destillat von Schweelkohlen reagirt schon alkalisch (vom Ammoniak), das von Steinkohlen ist sehr ammoniakreich. Dass aus wasserstoffreichen Materialien (Holz, Torf, Braunkohle) vorwiegend Verbindungen der sog. Fettreihe (Aethylen, Paraffin, Essigsäure u. s. w.), aus den älteren (Steinkohle) sehr vorherrschend Benzolabkömmlinge (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Anilin, Phenol u. a.) gewonnen werden, liegt wahrscheinlich weniger in der Natur der Rohstoffe als darin, dass allgemein bei der Destillation dieser eine höhere (die Kohlenstoffatome im Molekul verdichtende) Temperatur angewandt werden muss, als bei der Destillation von Holz, Torf und Braunkohle. Braunkohlen, in glühende Retorten gefüllt, lieferten auch Benzol.

b) Je höher die Temperatur ist, um so mehr permanente Gase, namentlich Kohlenwasserstoffe werden gebildet und um so mehr Wasserstoff wird aus diesen abgeschieden, z. B.:



$$\begin{matrix} CH_3H \\ CH_3H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2H \\ | \\ CH_2H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CHH \\ \| \\ CHH \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} CH \\ ⦙ \\ CH \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C \\ ⦙ \\ C \end{matrix} + 8H$$

2 Moleküle Methan	1 Molekül Aethan	1 Molekül Aethylen	1 Molekül Acetylen	Koks (Gaskohle)

oder $6CH_4 = C_6H_6 + 18H$.
6 Moleküle Methan — 1 Molekül Benzol.

(Die zweite Art der Umwandlung ist noch nicht genau verfolgt.)

Die vorherrschenden Producte bei der trockenen Destillation:

Rohstoff	Rückstand	Destillat		
		Theer	Theerwasser	Permanente Gase
	An Kohlenstoff angereichertes, von flüchtigen Bestandtheilen befreites Product	feste und flüssige Kohlenwasserstoffe (und Derivate derselben)	ausgesprochen basische und saure Verbindungen	vorwiegend gasförmige Kohlenwasserstoffe
Holz	Holzkohle	vorherrschend der Fettreihe angehörend	Essigsäure und Methylalkohol	der Fettreihe angehörend, wenig leuchtend und wenig Wasserstoff enthaltend, (müssen für die Verwendung zu Leuchtgas verdichtet werden)
Schweelkohle, (Boghead-, Cannel- und ähnliche Kohlen)	(Braunkohlenkoks)	vorherrschend der Fettreihe angehörend, kohlenstoffreicher als aus Holz: Paraffin, Solaröl, Phenol und Verwandte.	wenig Ammoniak	der Fettreihe angehörend, leuchtend
Steinkohle	Steinkohlenkoks	vorherrschend der Benzolreihe angehörend: Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenol, Anilin u. A.	viel Ammoniak	der Fett- und Benzolreihe angehörend und viel Wasserstoff; leuchtend.

Je höher die Temperatur ist, um so kohlenstoffreicher sind auch die Kohlenwasserstoffe, um so weniger in der Hitze zerlegbare Verbindungen wie Essigsäure, flüssige Kohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen. — Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr feste, flüssige und bei hoher Temperatur zersetzliche Verbindungen, wie Paraffin, Solaröl und Essigsäure, um so weniger gasförmige (namentlich Wasserstoff) und um so weniger der Benzolreihe angehörende Kohlenwasserstoffe werden gebildet. — Langsame Steigerung der Temperatur gestattet, die anfangs entstehenden festen, flüssigen und in der Hitze zerlegbaren Verbindungen (Paraffin, Essigsäure) abzudestilliren, während dieselben bei rascher Steigerung sofort in permanente Gase zersetzt werden. — Rasche Fortnahme der Destillationsproducte aus dem Orte der Erhitzung beschränkt gleichfalls die Zersetzung z. B. der Essigsäure in Methan und Kohlensäure, der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff. In der Leuchtgasfabrikation wird daher am höchsten, in der Theerfabrikation am niedrigsten erhitzt.

Die Koksbereitung erheischt demnach eine möglichst hohe und rasch gesteigerte Temperatur, um eine möglichst vollständige Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in sich abscheidenden Kohlenstoff und Wasserstoff zu erreichen. Nach der häufig noch geltenden praktischen Regel soll umgekehrt eine verhältnissmässig niedrige Temperatur gegeben und dieselbe langsam auf das Holz oder die Steinkohle übertragen werden. Dies ist nur dadurch gerechtfertigt, dass es bei der Ausführung bisher vielleicht unmöglich war, die sehr hohe, zur vollständigen Zerspaltung erforderliche Temperatur so rasch zu geben, dass nicht erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen verflüchtigt werden und dadurch verloren gehen. [Es ist theoretisch kaum denkbar, dass bei niedriger Temperatur in grosser Menge kohlenstoffärmere Kohlenwasserstoffe gebildet werden sollten, als bei hoher. Bei niederen Wärmegraden werden nur die wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe nicht weiter verändert.] — Bei der Theerbereitung, d. h. wenn man viel feste und flüssige Verbindungen und möglichst wenig permanente Gase gewinnen will, ist die geringste Hitze nöthig. Dieselbe muss langsam gesteigert werden und das Destillat ist möglichst rasch aus dem Destillationsapparate fortzuschaffen. — Bei der Leuchtgasbereitung, bei welcher es darauf ankommt, gasförmige, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe zu erzeugen und dieselben möglichst wenig in Wasserstoff und nicht flüchtige Kohle (Gaskohle, Koks) zu zerlegen, erhitzt man deshalb rasch hoch und nimmt die Gase schnell aus dem Orte der Entstehung fort.

Ausgehend von einem der drei Rohstoffe: Holz, Schweelkohle, Steinkohle, kann man durch verschiedene Führung

des Betriebes: hohe oder niedrige Temperatur, langsame oder rasche Entwickelung derselben, aus jedem derselben 1) vorherrschend (als Hauptproduct) Koks, 2) vorherrschend Theer, 3) vorherrschend Leuchtgas gewinnen. Dem entspräche eine Gruppe von drei mal drei, also neun Industrien. Die Anzahl derselben wird noch dadurch erhöht, dass bei einigen von ihnen, z. B. bei der Fabrikation von Koks (als Hauptproduct) aus Holz, die Nebenproducte Theer und Gas bald mehr, bald weniger oder gar nicht gewonnen werden. [Bei dem rohesten Betriebe der Holzkohlengewinnung durch Meilerverkohlung werden die Nebenproducte gar nicht berücksichtigt, beim ökonomischesten, in sog. Meileröfen vorgenommenen, gewinnt und verwerthet man sie alle.] Andererseits wird die Anzahl dadurch verringert, dass man einmal aus Schweelkohle nie vorzugsweise Koks oder Leuchtgas fabricirt, weil sich daraus in reicher Menge das viel werthvollere Paraffin erhalten lässt, ferner dass man nicht nöthig hat, Theer vorzugsweise aus Steinkohlen darzustellen, weil derselbe in für die Nachfrage ausreichender Menge als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen gewonnen wird.

Dass man trotz der relativ geringen Ausbeute Holz in grossem Umfange auf Holzkohle verarbeitet, hat darin seinen Grund, weil es gegenüber der Steinkohle, in der sich neben dem Kohlenstoff viel nichtflüchtige Stoffe (Asche), ferner Schwefel und Stickstoff in erheblicher Menge angesammelt haben, sehr aschen-, schwefel- und stickstoffarm ist, also möglichst reinen Kohlenstoff liefert und nebenbei die Gewinnung von werthwoller Essigsäure und von Methylalkohol gestattet.

Demnach zerfällt diese Gruppe von Industrien in 1) Gewinnung von Koks, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Steinkohle. 2) Gewinnung von Theer und Theerwasser, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Schweelkohle (Boghead- und Cannelkohle). 3) Gewinnung von Leuchtgas, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Steinkohle. In einem ersten Anhange zur Theergewinnung aus Schweelkohle werden die dem Schweelkohlentheer entsprechenden natürlichen Producte: Erdpech, Erdharz, Asphalt, Petroleum behandelt werden. Ein zweiter wird die Verarbeitung des erst später bei der Leuchtgasgewinnung erhaltenen Steinkohlentheers besprechen, weil dieselbe der des Braunkohlentheers sehr ähnlich ist. An die Leuchtgasgewinnung

aus Holz oder Steinkohle soll sich auch die Darstellung desselben aus anderem Rohstoff (Abfällen) schliessen. Ihr vorangehen wird eine kurze Erörterung über Lichterzeugung überhaupt.

Beim Durchwandern dieser Gruppe von der Koks- bis zur Leuchtgasfabrikation wird der Betrieb ein immer mehr wirthschaftlicher. Während bei der Koksbereitung häufig Oefen zum einmaligen Gebrauch (vorübergehende Oefen), die aus dem Material zum Theil selbst erbaut sind (Meiler), verwandt werden — man benutzt dazu niemals die ökonomischesten Apparate (Retorten) — so dienen Meiler nie, Retorten ausschliesslich in der Gasfabrikation. Die in der Mitte zwischen den Meilern und Retorten stehenden sog. „festen“ Oefen werden häufig in der Koks-, auch wohl in der Theer-, nie in der Gasfabrikation gebraucht.

A. Gewinnung von Koks (und Holzkohle).

Allgemeines.

Die trockene Destillation von Holz und Steinkohle behufs Gewinnung von ausschliesslich oder vorzugsweise an verdichtetem Kohlenstoff reichen Brennstoff sollte, um den Kohlenstoff aus den Kohlenstoffverbindungen des Holzes und der Steinkohle möglichst vollständig abzuscheiden, möglichst rasch und bei möglichst hoher Temperatur geschehen. Diese Regel wird aber, wahrscheinlich weil man einen Verlust dadurch befürchtet, dass viel Kohlenwasserstoffe unzersetzt entweichen würden, nicht allgemein beachtet. Vielfach arbeitet man noch langsam und bei niedriger Temperatur.

Die Apparate (mehr noch der Holzkohlen-, als der Steinkohlenkoksgewinnung) sind ziemlich roher Art (Meiler, Meileröfen). Bei der Koksgewinnung ist es gelungen, die Destillationsproducte wenigstens theilweise oder ausschliesslich als Brennstoff zu verwerthen. Die Meilerverkohlung des Holzes wird immer mehr durch die entsprechende Theerindustrie (S. 72 ff.) verdrängt.

a) Koks- (Holzkohle-) Gewinnung aus Holz.

Allgemeines.

Die Industrie ist nur noch in sehr holzreichen Gegenden mit schlechten Verkehrsverhältnissen, wo man in

einfachster Weise den Kohlenstoff des Holzes leichter fortschaffbar und dadurch verkäuflicher machen will, im Betrieb, und würde schon weit mehr durch die Industrie, bei der Theergewinnung die Hauptsache ist (S. 73), verdrängt worden sein, wenn nicht gegen die dabei gewonnenen Kohlen (Retortenkohlen) ein in der Regel ungerechtfertigtes Vorurtheil herrschte.

Das bei der Verkohlung des Holzes entstehende Destillat (namentlich der Theer) wird entweder a) verloren gegeben oder b) gewonnen.

1) Holzkohlegewinnung ohne Nebengewinnung von Theer.

Erzeugnisse und Verwendung: Holzkohle. Reinster Brennstoff von hohem Kohlenstoffgehalt (85—91 Proc. Kohlenstoff, 2—3 Proc. Wasserstoff, 2—4 Proc. Asche), in Folge dessen von hohem Heizwerth (Brennkraft = 0,84 — 0,96 [Kohlenstoff = 1], Heizkraft = 2190° — 2450°). Die Heizkraft ist kleiner als die von Koks, Holzkohle ist aber reiner, enthält weniger Asche und anhängende mineralische Bestandtheile und wird daher vorwiegend zur Darstellung bester Eisen- und Stahlsorten verwandt. Man gewinnt sie auch als Nebenproduct, aber in der Regel von weniger guter Beschaffenheit bei der Theer- und Leuchtgasfabrikation aus Holz.

Rohstoff. Hölzer jeder Art (unbequem sind Wurzeln).

Fabrikation. Uebersicht. Dieselbe besteht in der trockenen Destillation (Verkohlung) des Holzes ohne Verwerthung der dabei gebildeten, flüchtigen Producte (s. Allgem. Th. d. Abschn).

Ausführung. Sie wird in aus dem Holz zum Theil selbst erbauten, vorübergehenden, mit beweglicher Decke versehenen Oefen vorgenommen und zwar entweder in α) Meilern, liegenden Werken oder β) Haufen, stehenden Werken.

α) ***Meilerverkohlung.*** Die Holzscheite werden zu einem Haufen (Fig. 22) geschichtet, der das Ansehen eines abgerundeten Kegels hat (Meiler). Man ordnet sie entweder rechtwinklig oder wenig geneigt, fast parallel zu der Axe (Quandel) des Meilers, bedeckt den Haufen 15 Ctm. dick zunächst mit lockeren Stoffen (Reisig, Laub u. s. w.), darauf mit Erde oder einem Gemenge von

Kohlenstaub, Lehm und Erde und stampft diese fest. Die „Haube“ erhält die stärkste Decke. Man entzündet den Meiler in dem in der Axe gebildeten engen Schacht (Quandelschacht). Die Verkoh-

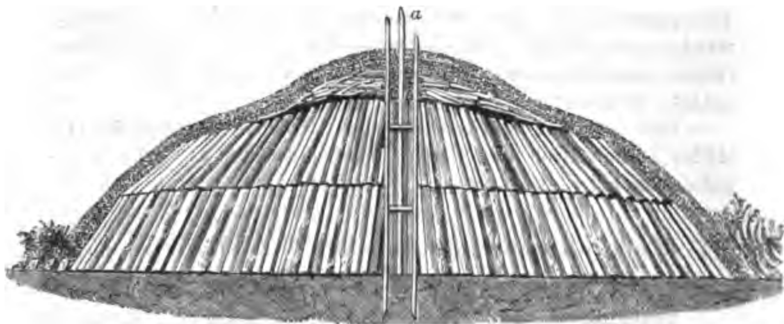


Fig. 22.

lung vollzieht sich von innen nach aussen und zugleich von oben nach unten. Im Anfange bleibt der Meiler an seinem Fusse ringsum oder theilweise unbedeckt, um der Luft zu seiner Entzündung Zutritt zu gewähren. Sobald der Betrieb aber im vollen Gange ist, wird sie durch vollständige Bedeckung fast ganz abgeschnitten, damit eine möglichst geringe Verbrennung stattfindet. Die Decke gewinnt durch die in ihr sich verdichtenden Destillationsproducte ein feuchtes Ansehen (der Meiler „schwitzt“). Gegen Ende des Processes gewährt man der Luft wieder in etwas grösserem Maasse Zutritt (Zubrennen), damit die Verkohlung zu einer vollständigen werde. — Der Meiler wird, um Entzündung der Kohlen zu vermeiden, erst nach vollendeter Abkühlung vorsichtig geöffnet und gelöscht. — Man verwendet am besten 100—125 Cm. Holz, die in 8 Tagen verkohlt sind und eine Ausbeute von 20—28 Proc. liefern.

β) *Haufenverkohlung.* (Süddeutschland, Russland, Schweden). Der Meiler erhält eine fast rechtwinklig parallelepipedische Form, erhebt sich aber etwas in der Richtung der einen Schmalseite, in der die Verkohlung stattfinden soll. Dieselbe erfolgt dann fortschreitend von vorn nach hinten und ermöglicht dadurch eine theilweise Verwerthung der Verbrennungsgase. Die Kohlen können vorn schon gewonnen (gezogen) werden, während der hintere Theil des Haufens noch in Betrieb ist.

Haufen liefern eine grössere Ausbeute, fassen mehr Holz und ihr Betrieb ist leichter zu leiten. Sie erfordern dagegen Holz bester Qualität und liefern leicht specifisch leichtere Kohlen.

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Holzkohle s. S. 43 ff.

2) Holzkohlegewinnung aus Holz mit Nebengewinnung von Theer.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Holzkohle (s. oben). 2) Theer, eine schwarze, zähflüssige Masse, welche durch ihren Gehalt an Phenol und Verwandten fäulnisshemmend wirkt. Sie wird deshalb zum Conserviren von Tauen, Holz (Schiffen), Fleisch, in der Dachpappenfabrikation u. A. verwandt. Das etwa gewonnene Theerwasser bleibt unberücksichtigt. Man erhält Holztheer ausserdem als Nebenproduct bei der Theer- und bei der Leuchtgasgewinnung aus Holz. 3) Unter Umständen (aus den Wurzeln der Kiefer) Kienöl, ein dem Terpentinöl sehr ähnliches, als Schmiermittel, zu Eisenlack, bunten Oelfarben u. A. verwandtes Oel.

Rohstoff. Holz jeder Art. Häufig (namentlich in Westpreussen) die harzreichen Wurzeln der Kiefer, um daraus Kienöl zu gewinnen.

Fabrikation. Uebersicht. Der Process verläuft wie bei der Verkohlung ohne Theergewinnung, nur werden die Destillationsproducte nicht verloren gegeben. Das Verfahren bildet den Uebergang von der Koks- zur Theerindustrie.

Ausführung. Die Verkohlung wird in gemauerten Meilern verschiedener Construction vorgenommen. — Die schwedischen Verkohlungsöfen z. B. besitzen an ihrer Basis rings herum kleine Oeffnungen, in welche die Flammen kleiner Holzfeuerungen, die vor denselben angebracht sind, hineinschlagen. Die Feuerungen haben keinen Rost, führen daher auch keinen Sauerstoff, der eine Verbrennung der Kohle bewirken könnte, in den Ofen hinein. Geeignete Röhren leiten den gebildeten Theer und das Theerwasser in Sammelgefässe. Fig. 23 (auf folgender Seite) ist die Skizze eines in Westpreussen (in der Nähe von Flatow) gebräuchlichen Meilerofens *).

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Holzkohlen s. S. 43 ff.

Bei der **Russschweelerei** (Thüringen, Schwarzwald) behufs Gewinnung von Kienruss (zu schwarzer Oelfarbe, Buchdruckerschwärze u. s. w.) verwendet man harzreiche Hölzer (Kienholz), deren Destillationsproducte in geeig-

---

*) Verfasser verdankt dieselbe der Güte des Herrn Director Krelle in Rübeland.

neten Canälen der „Russhütte“ unvollständig (nur der Wasserstoff verbrennt) verbrannt werden. Der Russ scheidet sich in quadratischen Kammern, welche, um der Zugluft

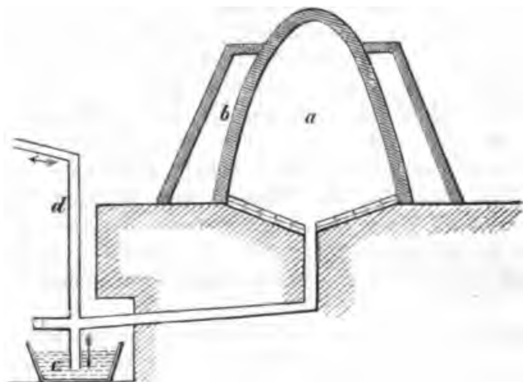


Fig. 23.

Raum zu schaffen, mit einem beweglichen, aus Wollzeug bestehenden Dach versehen sind, ab. — Ein besseres, für Buchdruckerschwärze geeigneteres Product erhält man durch unvollständige Verbrennung von Abfällen der Theerverarbeitung (s. diese).

b) Koksgewinnung aus Steinkohlen.

Erzeugnisse und Verwendung: Koks, Brennmaterial von höchstem Kohlenstoffgehalt (85—93 Proc. Kohlenstoff, 2—6 Proc. Asche, 5—10 Proc. hygroskopisches Wasser), von grösster Dichte und daher höchster Heizkraft. 1 Kg. Koks mit 5—9 Proc. Wasser, 2,5 Proc. Asche liefert 7,15 Kg. Dampf. Brennkraft = 0,84—0,96, Heizkraft = 2190° bis 2450° C.. 100 Gewichtstheile Koks sind gleichwerthig 80 Gewth. Holzkohle, 100 Vol. Koks = 250 Vol. Holzkohle. — Sie sind, weil sie grosse, harte, in der Hitze nicht erweichende Stücke bilden, daher im Schachtofen die Gebläseluft nicht ungenutzt durchlassen, besonders werthvoll für den metallurgischen Betrieb. Gegenüber den Steinkohlen besitzen Koks ausserdem den Vorzug der Reinheit von

1) Schwefel, welcher bei der Verbrennung den erhitzten Stoff (Rost) schädigendes Schwefligsäureanhydrid bildet, oft auch 2) (s. unten) von anhangendem Schwefelkies. — Koks werden auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen (Gaskoks), dann aber von nicht so guter (dichter) Beschaffenheit gewonnen.

Die Theerdämpfe und die Gase benutzt man meistens als Brennstoff in der Fabrikation selbst, mitunter auch zur Dampfkesselheizung, Winderhitzung (s. Metallurgie) u. A. Selten gewinnt man sie behufs weiterer Verarbeitung.

Rohstoff. Womöglich fette oder Backkohlen, auch Sinterkohlen (s. S. 29).

Fabrikation. Uebersicht. Die Steinkohle wird durch trockene Destillation (Verkokung, Abschwefeln) in einen, an verdichtetem Kohlenstoff sehr reichen, möglichst schwefelfreien Rückstand (Koks) und in Theerdämpfe und Gase zerlegt. Ausbeute: 40—70 Proc. Koks.

Oft entfernt man vor der Verkokung etwa anhängenden Thonschiefer und Schwefelkies durch Schlämmung mittelst Setzwerk (s. Abschn. Metallurgie), wie bei der Aufbereitung der Erze. Es werden in diesem Falle Kohlenabfälle (Förderkohle, Grubenklein) verwandt, weil die dazu unumgängliche Zerkleinerung des Materials Verluste bedingt. Die bei der Schlämmung gewonnenen, wesentlich aus Schwefelkies bestehenden Rückstände werden mitunter, z. B. in England in der Schwefelsäurefabrikation (zur Darstellung von Schwefligsäureanhydrid) benutzt. Vielfach werden jedoch die Steinkohlen zur Erzielung sehr gleichmässiger Koks vor der Verkokung überhaupt gemahlen.

Ausführung. Man vollzieht die *Verkokung* der *Stückkohlen* in Apparaten ähnlich denen, in welchen Holz verkohlt wird, verwendet aber nur selten noch Meiler oder Haufen, in denen ein grosser Theil der Kohlen zur Verkokung des anderen verbrannt wird, sondern mehr backofenartig geformte Oefen, in welchen man die Destillation wenigstens theilweise durch Verbrennung der im Ofengewölbe entwickelten Gase mittelst der durch die Ofenwandungen vorgewärmten Luft bewirkt. Meistens wählt man jetzt Oefen, welche die Verkokung fast ausschliesslich durch Verbrennung der bei dem Processe entwickelten Kohlenwasserstoffe vollziehen. Derartige Constructionen sind von Coppée, Smet, Appolt u. A. erdacht worden. Am verbreitetsten sind die Oefen von Coppée. In Preussen befinden sich 2500 solcher im Gebrauch.

Dieselben bestehen aus einem niedrigen Mauerwerk, welches eine Reihe horizontaler, parallel laufender Canäle enthält, die man durch verschliessbare Oeffnungen in der Decke mit Steinkohlen beschickt. Die Mündungen werden beiderseitig verschlossen und der erste Canal unter schwachem Luftzutritt in Betrieb gesetzt. Die Destillationsproducte gelangen durch geeignete Rohre an die Wandungen der zweiten Abtheilung, werden hier durch Luftströme, welche von den Ofenwandungen vorgewärmt sind, verbrannt, und reichen fast aus, die Füllung der zweiten Abtheilung zu verkoken; die aus dieser entweichenden Gase verkoken den Inhalt der dritten und so fort. — Die Entleerung der Canäle, welche rasch geschehen muss, wird durch einen Dampfschieber bewirkt, d. h. durch eine auf gezahnten Schienen gegen die einzelnen Canäle sich bewegende Locomotive, welche die Koks durch einen vor sich hergeführten Schild aus dem Ofen herauspresst. Das Product wird rasch mit der dazu eben ausreichenden Wassermenge gelöscht [zu viel Wasser beeinträchtigt natürlich die Heizkraft der Koks], und die Canäle darauf gleich neu beschickt.

Eine ringförmige Anordnung der letzteren wie beim Hoffmann'schen Ringofen würde die Ersparniss von Brennstoff erhöhen. — Eine solche erzielt der der Theorie nach vollkommenste, aber in der Praxis (in Deutschland) noch wenig eingebürgerte Ofen von Appolt. In diesem sind 12 verticale Canäle oder Schächte von länglich-viereckigem Querschnitt in einem Rechteck so aneinander gebaut, dass die flüchtigen Destillationsproducte eines Schachtes jedesmal den Inhalt seines Nachbars verkoken. Die Füllung der einzelnen Abtheilungen mit je 125 T. Steinkohle geschieht durch die oberen Mündungen. Eine Eisenbahn läuft über dieselben hin. Die Entleerung wird selbstthätig durch Oeffnung der die unterste Mündung verschliessenden Klappe bewirkt. Ein gleichfalls auf Schienen laufender Wagen nimmt die Koks auf. — Der Process dauert 24 Stunden, so dass alle 2 Stunden eine Abtheilung entleert und neubeschickt wird. — Die Ausbeute beträgt 67 Proc. gegenüber höchstens 61 Proc. in liegenden Oefen.

Staubkohlen werden in backofenähnlichen Oefen (überwölbten Heerden) verkokt.

In den in Frankreich in Betrieb befindlichen Oefen von Knab verdichtet man die Destillationsproducte, wodurch neben 70 Proc. Koks 4 Proc. Theer, 9 Proc. Ammoniakwasser und 10 Proc. Heizgas gewonnen werden soll. Die Koks müssen wegen der in diesem Falle zu beobachtenden, niedrigen Temperatur weniger gut (dicht) ausfallen.

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Koks s. S. 43.

B. Gewinnung und Verarbeitung von Theer, Theerwasser und ähnlichen Stoffen.

Allgemeines.

Bei der trockenen Destillation behufs Gewinnung von vorzugsweise Theer und Theerwasser, d. h. der in diesen enthaltenen Stoffe, muss die Temperatur niedriger als bei der Gasbereitung sein, damit die zu gewinnenden festen und flüssigen Producte (Essigsäure, Paraffin u. s. w.) nicht in werthlosere gasförmige Kohlenwasserstoffe zersetzt werden. — Man destillirt mit wenig Ausnahmen in von der Luft vollständig abgeschlossenen Gefässen (Retorten).

Diese Industrien zerfallen in 3 aufeinander folgende Abtheilungen: 1) Darstellung des Theers durch trockene Destillation [nur bei der Verarbeitung der „natürlichen" Theerarten (Ozokerit, Petroleum u. A.) fällt diese fort]. 2) Zerlegung des Theers in seine verschiedenen Bestandtheile durch fractionirte Destillation. 3) Reinigung der letzteren in der Regel durch Wiederholung der Destillation und Beseitigung der verunreinigenden, sauren, namentlich phenolartigen Verbindungen aus den einzelnen Producten durch Alkali (Kalk, Soda), der basischen (ammoniakartigen) durch Schwefelsäure.

a) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Holz.

Allgemeines.

Man fabricirt entweder nur Rohtheer, der unmittelbar in den Verbrauch geht, oder verarbeitet denselben, namentlich das ihn begleitende Theerwasser weiter auf die einzelnen Bestandtheile.

3) Fabrikation von Rohtheer aus Holz ohne weitere Verarbeitung desselben.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Holztheer, eine schwarze, zähflüssige Masse, welche wegen ihres Gehaltes an Phenol und Verwandten als Antisepticum zum Conserviren von Holzwerk, namentlich Schiffen, Tauen und zur Dachpappenfabrikation verwandt wird. Holztheer ist in

dieser Beziehung geschätzter als alle anderen Theerarten; 2) (mitunter) Terpentin- und Kienöl (S. 68); 3) Holzkohle (S. 66). Dieselbe geht meistens in den Hüttenbetrieb; 4) gasförmige Kohlenwasserstoffe, dieselben werden verfeuert. [Diese Producte werden auch bei der Gewinnung und Verarbeitung von Theer und Theerwasser (s. u.), ferner bei der Leuchtgasfabrikation aus Holz gewonnen.]

Rohstoff. Möglichst harzreiche Hölzer (in Russland, Kienholz von Stämmen und Wurzeln absterbender Fichten).

Fabrikation. Uebersicht. Dieser Betrieb bildet wie die Darstellung von Holzkohle mit Nebengewinnung von Theer den Uebergang von der Koks- zur Theerindustrie. Er besteht in der trockenen Destillation des Holzes bei nicht sehr hoher Temperatur in Apparaten, die je nach der Intensität des Betriebes mehr oder weniger vollkommen luftdicht verschlossen sind (Meiler — Thermokessel).

Ausführung. Früher wurde in primärster Weise nach dem sogenannten russischen Verfahren unter dem Meiler, welcher eine nach dem Mittelpunkte zu geneigte Sohle besass, eine Grube angebracht, in die man Gefässe stellte, um den bei der Verkohlung sich bildenden Theer aufzunehmen. Innerhalb dreier Wochen wurden 18 Proc. Theer, 23 Proc. Kohle gewonnen. — Neuerdings destillirt man in stehenden oder liegenden, eisernen, von der Flamme in Canälen umzogenen Cylindern (schwedischen Thermokesseln) und unterstützt die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf. Der Theer, anfangs terpentinöl- und essighaltig, fliesst oder destillirt ab, die Gase werden in die Feuerung geleitet.

4) Gewinnung und Verarbeitung von Theer und Theerwasser aus Holz.

Erzeugnisse u. Verwendung. Hauptprodukte: 1) Essigsäure CH_3COOH, xH_2O(auch aus alkoholischen Flüssigkeiten gewonnen) wird zur Fabrikation von Bleizucker und Bleiweiss, zur Reduction des Nitrobenzols u. A. verwandt. [In England auch zur Herstellung von Tafel-Essig, weil die Fabrikation des letzteren aus alkoholischen Flüssigkeiten daselbst durch die Steuergesetze sehr vertheuert wird]. 2) Acetate von Blei, Natrium, Eisen, Aluminium, besonders von Calcium werden als Beizen (s. d.) in der Zeugfärberei und -druckerei verwandt. 3) Holzgeist, Methylalkohol CH_3OH, eine dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, häufig mit Methylacetat, Aceton, Allylalkohol u. A.

verunreinigt, vorwiegend zur Darstellung von Jod- und Brommethyl und Methylanilin für die Anilinfarbenfabrikation, seltener zur Darstellung von Methyläther (Eiserzeugung), zu Polituren, Firnissen und zum Brennen benutzt. (Er liefert ein Siebentel weniger Wärme, als Aethylalkohol.) 4) Holzkohle (S. 30), bester Heizstoff von hohem pyrometrischem Wärmeeffect. Sie ist häufig, wenn man nicht die zur Vollendung des Processes erforderliche Zeit verwendet, weniger schwer und weniger hart als Meilerkohle und ist daher im Allgemeinen weniger geschätzt.

Nebenproducte. 1) Theer; wird wie der Rohtheer (S. 72) zum Conserviren verwandt, ebenso die etwa aus ihm gewonnenen, unter 240° C. siedenden, leichten Oele. Die schweren Phenole und Verwandte enthaltenden werden wie jene benutzt. 2) Aceton $CH_3CO.CH_3$, eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, dient als Fleckwasser (gutes Lösungsmittel für Lacke). 3) Das Gas als fast ausreichender Heizstoff zur Destillation des Holzes. [Die Producte werden zum Theil auch bei der trockenen Destillation von Holz zur Gewinnung von Leuchtgas erhalten.]

Rohstoff. Am geeignetsten Laubhölzer (s. S. 26), womöglich auf trockenem Boden gewachsen.

Fabrikation. Uebersicht. Das Holz wird bei etwa 400° C. der trockenen Destillation unterworfen und dadurch in folgender Weise (nach Wagner) zerlegt (s. nebenstehende Tabelle). Das flüssige Destillat wird durch Absitzenlassen in Theer und Theerwasser, das letztere darauf durch fractionirte Destillation in Rohholzgeist und Rohessig zerlegt. Der Rohessig vom Buchenholz enthält 8—9 Proc., der von Nadelholz 5—5½ Proc. Essigsäure. Den Rohholzgeist destillirt man wiederholt über Kalk (zur Bindung von etwa noch beigemengter Essigsäure, zur Zersetzung des während des Processes entstandenen Methylacetats und etwa gelöster Oele), und zerlegt ihn gleichzeitig in leichter flüchtiges Aceton und reinen, farblosen und concentrirten Methylalkohol von 85—88 Proc. Tr. Bei der letzten Fractionirung setzt man keinen Kalk, sondern etwas Salzsäure zu, um dem Alkohol beigemengtes Methylamin oder Ammoniak zu binden.

Häufig trübt sich (bläut sich) der Methylalkohol beim Versetzen mit Wasser in Folge der Ausscheidung von (wahrscheinlich) Kohlenwassertoffen, die ihn hartnäckig begleiten. Dieselben sollen aus der Rinde des Holzes herrühren; geschältes Holz liefert sie nicht. Die Entfernung derselben ist häufig nicht durch Rectification über Alkali oder Kalk, sondern nur durch wiederholte Filtra-

Producte der trockenen Destillation des Holzes.

- **Holz**
  - α. Gas
    - Acetylen . . . . . C_2H_2
    - Aethylen . . . . C_2H_4
    - Propylen . . . . C_3H_6
    - Butylen . . . . . C_4H_8
    - (Benzol . . . . . C_6H_6)
    - (Toluol . . . . . C_7H_8)
    - Xylol . . . . . . C_8H_{10}
    - Naphtalin . . . . $C_{10}H_8$
    - Kohlenoxyd . . . CO
    - Kohlensäureanhydrid CO_2
    - Methan . . . . CH_4
    - Wasserstoff . . . . H_2
  - β. Theer
    - Naphtalin . . . . $C_{10}H_{18}$
    - Reten . . . . . . $C_{18}H_{18}$
    - Paraffin . . . . . $C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
    - Phenole
      - Phenol . . C_6H_5OH
      - Kresol . . $C_6H_4 . {OH \atop CH_3}$
      - (Phlorol . $C_6H_3 . {(CH_3)_2 \atop OH}$)
    - Guajakole
      - Oxyphenol . $C_6H_4(OH)_2$
      - Kreosote
        - $C_6H_4 . {OCH_3 \atop OH}$
        - $C_8H_{10}O_2$
        - $C_9H_{12}O_2$
        - (Monomethyläther des Oxyphenols (Brenzkatechins) und damit homologer Säuren.)
    - Brandharze
  - γ. Theerwasser (Holzessig)
    - Essigsäure . . . $CH_3 . COOH$
    - Propionsäure . . . $C_2H_5 . COOH$
    - Buttersäure . . . $C_3H_7 . COOH$
    - Valeriansäure . . . $C_4H_9 . COOH$
    - Capronsäure . . . $C_5H_{11} . COOH$
    - Aceton . . . . . $CH_3CO . CH_3$
    - Methylacetat . . . $CH_3 . COOCH_3$
    - Methylalkohol . $CH_3 . OH$
    - Allylalkohol . . . $C_3H_5 . OH$
    - Methylamin . . . $CH_3 . NH_2$
    - Hydrocoerulignon . $C_{15}H_{16}O_6$
    - Phenole, Guajakole und Brandharze
  - δ. Holzkohle
    - Kohlenstoff . . . . . . (85 Proc.)
    - Hygroskopisches Wasser (12 „)
    - Asche . . . . (3 „)

tion des wieder verdünnten Alkohols über Holzkohle möglich. Bequemer gelingt die Beseitigung bei der späteren Darstellung des Jodmethyls, zu dem ja fast aller Methylalkohol verwandt wird. — Der Rohessig wird mit Kalk gesättigt und so zur Trockne gedampft. Das Kalksalz enthält 85 Proc. Calciumacetat, den Rest bilden phenolartige Körper, zu deren Zerstörung man es bei 230—250° C. röstet. Das Acetat erleidet dabei keine Veränderung. In dieser Gestalt oder noch einmal umkrystallisirt geht dann das Product in den Handel, oder wird in ein anderes Salz (z. B. durch Glätte in Blei-, durch Soda in Natriumacetat) übergeführt, oder durch Destillation mit Salzsäure (1,16 sp. G.) zersetzt. Man verwendet keine Schwefelsäure, um die Bildung von Schwefligsäureanhydrid zu vermeiden. — Neuerdings hat man auch (angeblich öconomischer) an Stelle des Calciumsalzes das Bariumsalz mit Bariumsulfid (aus Schwerspath durch Kohle reducirt) dargestellt: $2\,CH_3 . COOH + BaS = (CH_3 . COO)_2 Ba + H_2S$. Man gewinnt so als Nebenproduct einerseits Schwefelwasserstoff, andrerseits, da man nachher das Bariumsalz durch Schwefelsäure statt Salzsäure zersetzt, Bariumsulfat („Blancfix"): $(CH_3 . COO)_2 Ba + SO_2(OH)_2 = 2\,CH_3 . COOH + SO_2 . O_2Ba$.

Der ursprünglich gewonnene Theer wird zusammen mit dem bei der ersten Fractionirung des Theerwassers etwa zurückgebliebenen (derselbe enthält noch 10—15 Proc. Essigsäure) durch Destillation zerlegt in eine etwa 10 Proc. $CH_3 . COOH$ enthaltende Essigsäure und zurückbleibenden Theer. Diesen verkauft oder verbrennt oder spaltet man häufig durch nochmalige Destillation in unter 240° C. siedende, leichte, als Theer verkaufte und bis 290° C. siedende, auf Carbolsäure und Hydrocoerulignon (das Rohmaterial zu dem Farbstoff Coerulignon) zu verarbeitende schwere Oele. Ausbeute: aus Buchenholz 4 Proc., aus Nadelholz $2^1/_2$ Proc. Essigsäure, $^1/_2$ Proc. Methylalkohol von 85—88° Tr., 21—28 Proc. Kohle, 7—10 Proc. Theer.*) (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Die Destillation des Holzes geschieht entweder in schmiedeeisernen, in einen Ofen eingemauerten Retorten (wie bei der Leuchtgasgewinnung) oder in beweglichen Cylindern. Diese liegen (deutsche Methode) oder stehen (französische Methode) in den Oefen. Sie werden mit Holz beschickt jedesmal eingesetzt und nach Beendigung des Processes herausgezogen, um sie gleich durch neubeschickte zu ersetzen. Dies Verfahren ist das öconomischere, weil beim Laden und Entleeren der Oefen das in die

*) In ähnlicher Weise wird (selten) neuerdings in Irland Torf verarbeitet. Ausbeute: 0,4 Proc. Essigsäure, 0,15 Proc. Methylalkohol.

Uebersicht der Gewinnung und Verarbeitung des Holztheers.

Holz
destillirt

- Destillat
  - Rohessig und Theer durch Absitzenlassen getrennt
    - Rohessig — destillirt
      - Destillat
        - I. Rohholzgeist — wiederholt über Kalkmilch destillirt
          - I. → (Aceton)
          - II. Holzgeist — Durch Destillation mit wenig Salzsäure von ammoniakartigen Verbindungen befreit → Methylalkohol
          - III. (selten) → (Methyläther)
        - II. Rohessig. — in Kalkmilch aufgenommen
          - Rohcalciumacetat (mit phenolartigen Verbindungen) — eingedampft — zur Zerstörung der phenolartigen Bestandtheile geröstet.
            - Calciumacetat
              - entweder in den Handel → Calciumacetat
              - oder in ein anderes Salz übergeführt. → Acetate
              - oder mit Salzsäure destillirt → Essigsäure
      - Rückstand → Theer
    - Theer
      - (together with the Theer from the Rückstand above:) durch Absitzenlassen entwässert
        - Theer — destillirt
          - I. → Rohessig
          - II. Theer
            - entweder verbrannt
            - oder durch Destillation zerlegt in
              - bis 240° C. übergehende → leichte Oele
              - von 240—290° C. siedende → schwere Oele
- Rückstand → Holzkohle

Cylinder eingeschlossene Material von der Luft abgeschlossen und dadurch ein Verlust durch Verbrennung vermieden wird. Die eingemauerten Retorten sind, um beim Beschicken eine Abkühlung durch Wasser zu gestatten, aus Schmiedeeisen gefertigt. Als Brennstoff verwendet man hauptsächlich das beim Vorgange selbst gebildete Gas; nur zum Einleiten und Beendigen desselben wird mit Holz geheizt. Die Verdichtung der Dämpfe geschieht in der allgemein üblichen Weise durch Kühlung in Röhren. Eine Destillation dauert 8—12 Stunden. Die Trennung des Theers von dem noch braungefärbten Rohessig bewirkt man durch einen Apparat nach dem Princip der Florentiner Flasche. Die weiteren Destillationen werden durch indirecten Dampf ausgeführt. Man lässt dabei neuerdings den Holzgeist Colonnen (s. Spiritusgewinnung) passiren, um die Essigsäure möglichst zurückzuhalten, und braucht nun die Beendigung der Alkoholdestillation nicht mehr wie früher in roher Weise daran zu erkennen, dass das Destillat nicht mehr brennt. In allerneuester Zeit versucht man durch Anwendung eines Siebcolonnenapparates mit Dampfregulator (s. Alkoholgewinnung) eine Destillation des Holzgeistes zu ersparen. Wenn kein Alkohol mehr kommt, destillirt man die Essigsäure gleich in Kalkmilch. — Der Theer wird, wenn er verbrannt werden soll, durch Einspritzen in die Feuerung geführt. Alle Apparate, (ausser den Retorten), Leitungsröhren und Pumpen, die mit Essig in Berührung kommen, sind, um demselben zu widerstehen, aus Kupfer gefertigt.

In Russland, wo durch die ungünstigen Verkehrsverhältnisse ein Verzicht auf chemische Hülfsstoffe (z. B. Säure) geboten ist, beseitigt man neuerdings erfolgreich die empyreumatischen Bestandtheile des Rohessigs dadurch, dass man denselben in einem Koksthurm herabregnen lässt und ihm dabei auf 40° C. erwärmte, trockene Luft entgegenführt. Die empyreumatischen Stoffe werden oxydirt, dabei erhebt sich die Temperatur auf 50° C. Durch Filtration über entkalkte Knochenkohle werden die letzten Spuren fremder Bestandtheile so vollständig beseitigt, dass man das Präparat als Tafelessig verwenden kann.

Chemische Aufsicht. Die Bestimmung des Gehaltes der *Essigsäure* beziehungsweise des Essigs kann nicht einfach durch Ermittelung des spec. Gew. vorgenommen werden, weil dasselbe der Concentration nicht proportional ist. Man verfährt acidimetrisch, titrirt mit Natronlauge. — Die Gegenwart einer Mineralsäure soll man (nach Witz) daran erkennen, dass die durch Essigsäure nicht veränderte Farbe des Methylanilinvioletts blaugrün wird. Spuren von Empyreuma, welche durch das Auge, durch Geruch und Geschmack nicht mehr zu erkennen sind, sich aber bei längerem Stehen des Essigs durch Erzeugung einer dunklen Färbung bemerkbar machen, ermittelt man (Lightfoot) durch Zusatz einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung, welche

von der geringsten Menge Empyreuma sofort entfärbt werden. — Zur Bestimmung des Gehaltes des *Methylalkohols* destillirt man (G. Krell) ein bestimmtes Volum desselben mit Jodphosphor, bezghw. Jodwasserstoffsäure und fängt das übergehende Jodmethyl ($3\,CH_3.OH + PJ_3 = 3\,CH_3J + P(OH)_3$ in einem graduirten Cylinder auf. Es wird darin vor dem Ablesen zur Beseitigung von mitübergegangenem Aceton mit Wasser versetzt. [Dabei bestimmt man den als Methylacetat vorhandenen Methylalkohol, welcher übrigens bei der Methylirung des Anilins auch wirksam ist, mit].

b) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Braunkohlen und diesen verwandten Rohstoffen*).

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Kohlenwasserstoffe in fester (Paraffin) oder flüssiger Form (Solaröl, Petroleum u. s. w.), welche hauptsächlich als Leuchtstoffe verwandt werden: 1) Paraffin**) (werthvollstes Erzeugniss), eine wachsähnliche, weisse, durchscheinende Masse, welche ein Gemisch von dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoffen von hohem Kohlenstoffgehalt, Sdp. über 300° C., darstellt. Es wird wegen seines Reichthums an Kohlenstoff und Wasserstoff als Leuchtmaterial und zwar wegen seiner Härte, Schmp. 30—60° C., weissen Farbe und Transparenz zur Herstellung von Kerzen ausgedehnt verwandt. Die durch einen Gehalt an Oel (s. u.) niedriger schmelzenden Sorten (II., III. Product u. s. w.) benutzt man, mit Stearin und mit Wachs gemischt, zur Fabrikation von Wachsstock, Wachskerzen, Wachspapier und zum Imprägniren der schwedischen Zündhölzchen [1872 verbrauchte allein eine Fabrik dazu über 8 T.]; die niedrigst schmelzenden zum Conserviren von Fleisch, zum Dichtmachen der Fässer und die nicht mehr erstarrenden zum Schmieren von Maschinen und Wagen. Neuerdings wird Paraffin in der Parfumerie als Enfleurage, d. h. zur Aufnahme von Wohlgerüchen aus

*) Der Verfasser ist den Herren Directoren Ramdohr und Dr. Albrecht für ihre gefälligen Privatmittheilungen besonders verpflichtet.

**) Der Name ist aus „parvum affinis“ zusammengezogen.

Pflanzen, die es dann leicht wieder an Alkohol überträgt (Wagner) verwandt. 2) Leuchtöle (Solaröl, Petroleum u. A.), wenn ganz rein, farblose, in der Regel einen gelblichen Anflug besitzende Flüssigkeiten von 0,79—0,835 spec. Gew., 200—300° C. Sdp. und niedrigerem Kohlenstoffgehalt als Paraffin. Sie werden als Lampenöl verwandt. Das Solaröl ist durch das weit billigere Petroleum auf die Gebiete, in denen es gewonnen wird, zurückgedrängt. **Nebenproducte.** 1) flüssige Kohlenwasserstoffe (Benzin, Photogen, Naphta u. A.), welche durch ihre Flüchtigkeit nicht als Leuchtstoff, wohl aber zum Lösen von Fett (Fleckwasser) und zur Reinigung des Paraffins benutzbar sind. 2) Phenol und verwandte Verbindungen (Carbolsäure) zum Desinficiren, Imprägniren von Hölzern, Phenolfarben u. A. 3) Asphalt, eine schwarze, harzartige Masse zur Dachpappenfabrikation (und zum Pflastern). 4) Flüchtige Kohlenwasserstoffe. 5) Koks, beide zum Heizen verwandt u. A.

Rohstoff. Feste und flüssige Kohlenwasserstoffe reichlich enthaltende oder bei der trockenen Destillation liefernde Stoffe: a) vorherrschend paraffinliefernde: 1) Ozokerit, Neftgil, Rangunöl u. A.; b) vorherrschend Oel liefernde (paraffinarme): 2) Petroleum; 3) Boghead- und Cannelkohle, bituminöser Schiefer, Torf u. A. — Zwischen beiden (Paraffin und Oel liefernd) steht der für Deutschland wichtigste Rohstoff: 4) die Braun- (Schweel-) Kohle.

Fabrikation. Aus den Kohlenarten wird durch trockene Destillation Theer gewonnen. Diesen sowie die ihm ähnlichen natürlichen Producte (Ozokerit, Petroleum u. s. w.) zerlegt man durch fractionirte Destillation, reinigt die einzelnen Fractionen von basischen (Ammoniak) und harzartigen Bestandtheilen durch Behandlung mit Schwefelsäure, von den sauren (Phenol und Verwandten) durch Alkali (Soda), von den niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen (Benzin) durch Destillation mit Wasserdämpfen. Das Paraffin wird von dem ihm anhaftenden Oel durch Pressen, Behandeln mit Benzin und Knochenkohle befreit.

Chemische Aufsicht. Den Gehalt des **Rohstoffs** bestimmt man durch Nachahmung des Fabrikationsverfahrens im Kleinen. Der Werth und Gehalt der **Producte** wird durch Bestimmung des Schmelz-, Siedepunkts oder spec. Gew. derselben ermittelt.

5) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Schweelkohle.[1])

(In Thüringen und Provinz Sachsen betrieben.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Paraffin von verschiedenen Schmelzpunkten (I., II., III. Product s. Allgem. Th. d. Abschn.). 2) Solaröl, eine wasserhelle Flüssigkeit mit gelblichem Anfluge, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aber von niedrigerem Kohlenstoffgehalt als die das Paraffin bildenden, spec. Gew. 0,825 — 0,835, Sdp. 200 — 300° C. Es ist ein vorzügliches Lampenöl, kann jedoch die Concurrenz mit dem ihm sehr ähnlichen, jetzt aber weit billigeren Petroleum nicht mehr bestehen.

Nebenproducte. 1) specifisch leichtere und niedriger als Solaröl siedende Kohlenwasserstoffe: a) Photogen, spec. Gew. 0,79 —0,81. b) Benzin (spec. Gew. 0,77 — 0,79), vorwiegend zur Reinigung des Paraffins in der Industrie selbst, ausserdem zu Fleckwasser (Entfetten) benutzt. 2) Carbolsäure, s. Allgem. Th. d. Abschn. 3) Asphalt, s. Allgem. Th. d. Abschn. 4) Gasöl zum Imprägniren von Holz und zur Fabrikation von Leuchtgas. 5) Koks von der Destillation der Kohlen. Sie sind, weil sie bei sehr gehemmtem Luftzutritt langsam fortglimmen, ein in den Haushaltungen geschätztes Brennmaterial (Grude). Die kleinen bei der Destillation des Theers gewonnenen Mengen (Blasenkoks) ähneln den Gaskoks; sie werden meistens zur Gewinnung von Kohlensäure in der Fabrik selbst verwandt. 6) Brennbare Gase, werden häufig verfeuert. 7) Verdünnte Schwefelsäure (aus concentrirter bei der Fabrikation gewonnen), geht in die Düngerfabrikation. — Ebenso die abgebrauchte Thierkohle.

Diese Producte werden zum Theil auch aus Ozokerit, Petroleum und ähnlichen Stoffen gewonnen.

Rohstoff. Schweelkohle, eine Art Braunkohle ist in (seltener) reiner Form und frisch gefördert hellgelb, lufttrocken dann fast weiss, in gewöhnlicher Gestalt der Braunkohle ähnlich dunkel gefärbt. Sie fühlt sich in feuchtem Zustande fett, in trockenem mager an und schmilzt bei 150 — 200° C. unter Aufblähen zu einer schwarzen Masse zusammen. Sie besitzt beinahe doppelt soviel Wasserstoff (11 Proc.) wie die gewöhnliche Braunkohle. Je heller, specifisch leichter, leichter schmelzbar und leichter entzündlich sie ist, um so mehr werthvolle Bestandtheile sind in ihr

---

[1]) Die Industrie ist durch die Concurrenz des Petroleums stark gedrückt. — Ausführlich beschrieben in M. Albrecht, Paraffin und Mineralöle (Stuttgart).

enthalten. Die Schweelkohle durchsetzt namentlich unter Kies und sandigem Lehm das sächsisch-thüringische Braunkohlenbecken in einer Mächtigkeit von 1—8,4 M. Dieses Lager reicht noch etwa 50 Jahre.

Statistik. Gegenwärtig werden in Sachsen und Thüringen mit mehr als 5000 Menschenhänden in 67 Fabriken 275000 T. Schweelkohle zu 5000 T. Parafin, der doppelten Menge Solaröl, dem gleichen Gewicht von Nebenproducten verarbeitet; 400 T. Schwefelsäure und 750 T. Soda werden zur Reinigung verbraucht.

Fabrikation. Uebersicht. Die Schweelkohle wird, um der Zersetzung von Paraffin vorzubeugen, bei möglichst niedriger Temperatur destillirt. Der gewonnene Theer wird wie der Holztheer entwässert, darauf durch fractionirte Destillation zerlegt in bis 300° C. übergehendes Rohöl (Solaröl, Photogen, phenol- und harzartige Verbindungen; 35–40 Proc.), und über 300° C. destillirendes Rohparaffin (Paraffin, Solaröl, Harz; 50—55 Proc.). Sowohl das Rohöl wie das Rohparaffin werden darauf zuerst durch Behandlung mit Soda von den phenolartigen, dann durch Behandlung mit Schwefelsäure von 66° B. von den harzartigen Stoffen (Brandharz) befreit. Das Oel zerlegt man darauf durch fractionirte Destillation unter Zusatz von $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. Alkali in zuerst übergehendes Photogen und Benzin, darauf kommendes Solaröl (grösste Menge) und zuletzt übergehendes paraffinhaltiges Solaröl. — Die Destillationen der paraffinhaltigen Producte sucht man möglichst einzuschränken, angeblich weil das Paraffin dabei theilweise zersetzt werden soll. [Dies kann, da das Paraffin ohne Zersetzung destillirbar ist, wohl nur daher rühren, dass die dasselbe verunreinigenden, sehr hochsiedenden Verbindungen bei der Destillation erhebliche Mengen von Paraffin in dem Destillationsgefässe zurückhalten, in Folge dessen eine Ueberhitzung und Zersetzung desselben veranlassen und so die Ausbeute verringern.] Man reinigt das vor dem Rohöl bei der ersten Theerdestillation übergegangene Rohparaffin von den anhaftenden und aufgesogenen Oelen durch Krystallisation und öftere Pressung, dann durch Behandlung mit jenen leichten Oelen (Benzin), zuletzt von den färbenden Bestandtheilen durch Filtration unter Anwendung von Knochenkohle oder ähnlich wirkenden Substanzen. Das bei der Reinigung gewonnene Natriumphenolat wird in der Regel durch Kohlensäureanhydrid, welches man durch Verbrennung von Blasenkoks erzeugt, in sich abscheidendes Phenol

6*

und Natriumcarbonat, das dadurch zur Wiederbenutzung (s. o.) regenerirt wird, zerlegt. Das von Schwefelsäure gelöste Brandharz scheidet man durch Verdünnen der Lösung mit Wasser ab und spaltet es häufig zusammen mit dem aus dem Natriumcarbonat gewonnenen phenolartigen Körper (Kreosot) durch Destillation in flüchtiges Gasöl und zurückbleibenden Asphalt. —

Der Betrieb ist dadurch complicirt, dass die bei dem wiederholten Reinigungsverfahren fallenden Producte in geeigneter Weise zusammengefasst und für sich oder mit passenden Producten des Hauptbetriebs gemeinsam verarbeitet werden müssen. Ausbeute: 8—10 Proc. Theer, der aus etwa 55 Proc. Leuchtstoffen besteht: 16 Proc. Paraffin, 32 Proc. Solaröl; 12 Proc. sog. schwere Mineralöle, Schmieröl und Gas; letzteres beträgt 3—4 Proc. Er enthält ferner 8 Proc. Carbolsäure und Brandharz. (Siehe die eingelegte Tabelle.)

Mitunter werden Darstellung des Rohtheers und Zerlegung (Raffinirung) desselben in verschiedenen Anstalten betrieben. Häufig ist mit dieser Industrie auch die von Kerzen verbunden.

Ausführung. Die Darstellung des Theers geschieht entweder (selten noch) in liegenden, ähnlich den bei der Leuchtgasbereitung angewendeten Retorten, oder (weil billiger, jetzt fast allgemein) in stehenden Cylindern (Fig. 6, S. 10) aus Eisen, neuerdings aus Chamottemasse angefertigt, welche von der Flamme in Canälen umzogen werden. In der Axe eines solchen Cylinders erhebt sich eine Eisenstange, welche einen zweiten kleineren, von dem äusseren etwa 50 Mm. abstehenden Cylinder trägt. Dieser besteht nicht aus einem Stücke, sondern aus einem System von gleich grossen, dicht über einander befindlichen Ringen, deren jeder sich glockenförmig nach oben verengt. Auf diesen Ringen, also zwischen dem äusseren und inneren Cylinder, rutscht die Kohle während der Destillation hinab. Der sich entwickelnde Theerdampf entweicht durch die Abstände der einzelnen Ringe in den innersten Raum, bevor er eine zu hohe Temperatur angenommen hat, und wird von hier aus durch geeignete Röhren weiter fortgeführt. Den untersten Theil des äusseren Cylinders, der conisch zuläuft, bildet ein durch einen Schieber von jenem für gewöhnlich abgeschlossener Kasten. Sobald der Schieber geöffnet wird, rutschen die Koks in denKasten. Auch den unteren Boden dieses letzteren bildet ein Schieber, durch dessen Oeffnung (nachdem der obere geschlossen ist) die in ihn eben gelangten Koks den Apparat verlassen. Die Einfüllöffnung besitzt keinen Deckel, sie wird stets mit einem hinreichend hohen Haufen von Schweelkohle bedeckt und damit verschlossen gehalten. In dem Maasse, als man Koks unten fortnimmt, etwa jede Stunde, rutscht frisches Material von oben nach. Der Betrieb ist in Folge dessen ein

n Sc

kstand
Brandhar

bgepresst:
haltiges Sc

onirt destil

(5)

resst:
haltiges
aröl

destillirt

Rück
Paraff

krystallisi
und g

abgepresst

Gasöl

(verfeu
die A
ge

ununterbrochener, er regulirt sich fast selbst, die Luft kann nicht wie beim Laden der liegenden Retorten, in den Apparat eindringen und nachtheilige Oxydationen bewirken. Diese besitzen freilich den Vorzug, dass der Theerdampf, da er in ihnen nicht wie in den stehenden Cylindern leicht herabsinken kann, der hohen Temperatur nicht länger als nöthig ausgesetzt ist und in Folge dessen nicht so leicht zersetzt wird. Magere, theerarme Kohlen eignen sich für Cylinder; fette, theerreiche besser für Retorten. — Der Theerdampf wird, um ihn möglichst rasch der ihm schädlichen hohen Temperatur zu entziehen, mittelst Saugpumpen (Exhaustoren, s. Leuchtgasfabrikation) aus den Retorten fortgesogen. Seine Verdichtung ist besonders schwierig, weil er von einer der seinigen gleichen Menge permanenter Gase, die sich bei der Destillation mitbilden, umhüllt ist, wodurch der unmittelbaren Berührung mit den kühlenden Rohrwandungen ein Hinderniss bereitet wird. Man führt deshalb die Theerdämpfe, nachdem die Hauptverdichtung durch gewöhnliche Kühleinrichtungen vollzogen ist, durch lange, an den Fabrikgebäuden hinlaufende Röhrenleitungen. Sehr häufig verzichtet man, um den Gang dieser Dämpfe nicht zu sehr zu beschleunigen und ihnen Zeit zu lassen, sich zu verdichten, ganz auf ihre nachherige Verwendung als Brennmaterial. [Der Zug im Ofen beschleunigt natürlich den Lauf der Gase durch die Rohrleitung.] Im Falle der Verfeuerung müssen die Gase, um dem Zurückschlagen der Flammen in die Leitung und in die Retorten vorzubeugen, vor ihrem Eintritt in den Ofen Glasscherben passiren, welche wie das Drathnetz in der Davy'schen Sicherheitslampe wirken. — Mitunter (vereinzelt) destillirt man auch mit überhitztem Wasserdampf. Der Process wird, weil die Wärme gleichmässig vertheilt wird, zu einem gleichmässigeren, die Dämpfe werden rascher fortgeschafft und durch die eigene Verdichtung des Wasserdampfes rascher verdichtet. Man erhöht so die Ausbeute um 1 bis 5 Proc. — Die Entwässerung des Theers, einer bei 25—40° C. schmelzenden, kaffeebraunen Masse von 0,84—0,86 spec. Gewicht, wird mit Unterstützung von Wärme durch eine Vorrichtung nach dem Princip der Florentiner Flasche, die Destillation mittelst directer Feuerung in grossen, eisernen Kesseln vollzogen. Man setzt dem Theer bei der Destillation etwas Kalk zu, um etwa vorhandenen Schwefel zu binden und harzartige Stoffe zu zersetzen. Stets bilden sich auch hier noch Gase, welche viel Theerdampf fortführen. Sie werden in gleicher Weise wie bei der Destillation der Kohle in langen Kühlröhren möglichst verdichtet, auch wohl als Leuchtgas in der Fabrik verwandt. — Alle Destillationen führt man, um einer Ueberhitzung vorzubeugen, nie ganz bis zu Ende, sondern verarbeitet die verschiedenen Rückstände gelegentlich für sich auf eine geringere Sorte (Naturelparaffin). Die niedrig schmelzenden Paraffine werden angesammelt, um bei Winterkälte mit geringeren Kosten verarbeitet zu werden.

Man hat, bislang ohne Erfolg, versucht, auch die Destillation in den Blasen zu einer continuirlichen zu machen, indem man die letzteren fortwährend (automatisch) durch einen den Hahn regulirenden, im Reservoir befindlichen Schwimmer mit Theer speiste.

Die Blasen dürfen dann sehr klein sein, die Dämpfe können in Folge dessen rascher austreten. Das Niveau sinkt niemals, die Temperatur ist deshalb eine gleichmässigere und keine durch Oxydation schadende Luft kann eintreten. Andererseits wird aber viel Paraffin durch die höher siedenden, verunreinigenden Stoffe in der Blase zurückgehalten und geht, wenn man nicht ein besonderes Verfahren zur Reinigung der Rückstände anwendet, der Fabrikation dadurch verloren. — Ein neuer Vorschlag zielt dahin, die Blasen nicht nur continuirlich zu speisen, sondern in ihnen gleich die Reinigung mit den sog. Chemikalien vorzunehmen. Diese liegen auf einem Siebdoppelboden in der Blase und werden von Zeit zu Zeit in ein auf einem Wagen ruhendes Gefäss durch Luftverdünnung fortgesogen. Die Dämpfe passiren eine Reihe hoher, mit schlechten Wärmeleitern umgebener Cylinder, um sich in diesen ihrer natürlichen Reihenfolge nach zu verdichten.

Die Beseitigung des Brandharzes durch Schwefelsäure geschieht in bleiernen oder mit Blei ausgelegten Bottichen, in denen mittelst eingepresster Luft die Materialien innig mit einander berührt werden. Die Säure nimmt das Harz auf, an ihrer Oberfläche sammelt sich das Paraffin oder Solaröl. In gleicher Weise bewirkt man die Trennung der phenolartigen Körper (Kreosot) durch Sodalösung. Nach jedesmaliger Behandlung mit Säure oder Soda werden die betreffenden Stoffe mit Wasser gewaschen. — Die Trennung der leichten Oele (Benzin) vom Solaröl durch Destillation mit Wasserdämpfen geschieht in dem sog. Abblaseständer, einem hochgelegenen Behälter, in dem das Oel von Wasserdampf durchpeitscht wird. — Die Krystallisation des Paraffins nimmt man in grossen, viereckigen Kasten an einem kühlen Orte (häufig im Keller) vor und beseitigt nachher die Mutterlauge (das Oel) durch Filterpressen, Centrifugen, zuletzt hydraulische Pressen, häufig mit Unterstützung von Wärme (durch Wasserdampf). Eine vollständige Entfernung des Oeles gelingt nur durch wiederholtes Zusammenschmelzen des Paraffins mit 10—15 Proc. Benzin und Abpressen des letzteren aus der erstarrten Masse.

Alle diese Operationen sind höchst feuergefährlich. Heiz- und Destillationsräume sind daher vorschriftsmässig durch Brandmauern getrennt und überall Massregeln zum raschen Löschen eines etwaigen Brandes vorgesehen.

Chemische Aufsicht. a) **Rohstoff.** Die *Kohlen* werden auf ihren Gehalt an Paraffin, Solaröl u. s. w. durch Ausführung der trockenen Destillation im Kleinen (Probedestillation) geprüft. b) **Betrieb.** Die zur Entfernung der phenolartigen Körper aus dem Solaröl erforderliche Menge Alkali ermittelt man rasch und bequem in einem graduirten Messcylinder, an dem sich direct aus dem gebildeten Natriumcarbolat, welches als scharf abgegrenzte Schicht zu erkennen ist, die Menge in Procenten ablesen lässt. c) **Product.** Der Werth des Paraffins und

Solaröls wird durch Bestimmung des spec. Gewichts, des Schmelz- bezhgw. Siedepunktes ermittelt.

Zur Messung der die Reibung verhindernden Kraft des Schmieröles (überhaupt eines jeden Schmiermittels) dient ein Apparat, der künstlich (durch Anpressen eines Metallstückes unter bestimmtem Drucke gegen eine sich rasch drehende Welle) Reibung erzeugt. Die Grösse derselben wird durch die dabei veranlasste Wärmeentwickelung an einem Thermometer abgelesen. — Man bringt eine bestimmte Menge des zu prüfenden Schmiermittels zwischen Lager und Welle und setzt die letztere so lange in Bewegung, bis das Thermometer eine bestimmte Temperatur angiebt. Die Anzahl der (an einem Zählerwerk ablesbaren) bis dahin gemachten Umdrehungen der Welle ist der Güte des Schmiermittels proportional.

b) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Boghead, Cannel- und verwandten Kohlen.

Erzeugnisse und Verwendung. Paraffin, Leuchtöle u. s. w. s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Schottische Bogheadkohle, Cannelkohle, Abraum von Steinkohlenfeldern (coalshale), bituminöse Schiefer (z. B. im Mansfeldschen), Torf. Im Allgemeinen haben sich die letztgenannten drei Rohstoffe zu wenig ergiebig gezeigt.

Die Bogheadkohle, braun bis schwarz, von 1,15 — 1,26 spec. Gew., enthält 11 Proc. Wasserstoff und giebt 30 — 35 Proc. Theer, welcher 5—6 Proc. weisses aber weiches Paraffin (Schmp. 45—46° C.), dagegen mehr Oel als Schweelkohle liefert. In Schottland wurden 1872 5800 Tonnen Paraffin, in Russland (Gouvernement Räsan) gleichfalls erhebliche Mengen verarbeitet.

Fabrikation. Dieselbe gleicht ganz der Verarbeitung von Schweelkohle. Nur pflegen hier allgemein die Darstellung von Rohparaffin und die Raffinirung desselben (Behandlung der geschmolzenen Schuppen von Rohparaffin mit concentrirter Schwefelsäure, Waschung und Klärung mit Thierkohle) getrennt zu sein. Die Raffinerien sind mit den Kerzenfabriken verbunden.

Ausbeute aus 100 Theilen Rohstoff (Wagner):

	Theer	Spec. Gew.	Rohes Paraffin
Blätterschiefer I (Siebengebirge) .	20	0,880	0,75 Proc.
„ (Hessen) . . .	25	0,880	1,0 „
Braunkohlen (Böhmen)	11	0,860	—
„ (Westerwald) . . .	5,5	0,910	—
„ „ . . .	3,5	0,910	—

	Theer	Spec. Gew.	Rohes Paraffin
Braunkohlen (Nassau)	4	0,910	—
„ „	3	0,910	—
„ (Frankfurt) . . .	9	0,890	—
Lignit (Schlesien)	3	0,890	0,25 Proc.
Liasschiefer (Vendée)	14	0,870	1,0 „
„ (Westfalen)	5	0,920	0,05 „
Posidonienschiefer (Württemberg)	9,63	0,975	0,124 „
Torf (Neumark)	5	0,910	0,33 „
„ (Hannover)	9	0,920	0,33 „
„ (Erzgebirge)	5,7	0,902	0,35 „
„ „	5,3	0,905	0,40 „
„ (Russland)	5,86	—	—
„ „	7,00	—	—
Boghead-Kohle (Schottland) . .	38	0,860	1,0—1,4 Proc.
Cannel-Kohle „ . .	—	—	1,0—1,3 „
Peltonmain-Kohle „ . .	—	—	1,0 „
Grove-Kohle „ . .	9	0,910	1,0—1,25 „

7) Verarbeitung von Ozokerit, Neftgil, Rangunöl, Schieferöl, Erdpech, Asphalt, Naphta u. A.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Paraffin (vorherrschend), s. Allgem. Th. d. Abschn. Man gewinnt in grösster Menge „erstes“ Product. 2) Leuchtöl (geringere Menge). **Nebenproducte.** S. Allgem. Th. d. Abschn. Die Menge derselben ist hier kleiner als bei der Schweelkohlenindustrie.

Rohstoff. 1) Erdwachs oder Ozokerit, eine mehr oder weniger weiche (Schmp. 60—80° C.), dichte, faserige oder blätterige Masse von wachsartiger, klebriger Beschaffenheit, aromatischem Geruch, gelbbrauner bis hyacinthrother Farbe und einer dem Paraffin ziemlich gleichen Zusammensetzung: 85,75 Proc. Kohlenstoff, 15,15 Proc. Wasserstoff. Er findet sich namentlich in Galizien (Borislaw), am Nordabhang der Karpathen, an der Moldau, in Ungarn, Newcastle, Texas und anderen Orten in der Nähe von Kohlen- und Salzlagern, eingebettet in Sandstein, Lehm und Mergel. In Borislaw lagert er 0,1 bis 1 Meter mächtig zwischen Thon und sandigem Schiefer. Die Tiefe der Gruben beträgt 20—100 Meter. Sie werden durch 12,000 dicht neben einander liegende Schächte mittelst Spaten (Raubbau) abgebaut. 2) Neftgil, dem Ozokerit fast gleich. Es findet sich an der Ost- und Westküste des caspischen Meeres auf den In-

seln Tschelekän und Swätoi-Ostrow nahe der Insel Apscheron [Tschelekän besitzt 3500 Erdölbrunnen]. 3) Rangunöl: 6 Proc. Paraffin, 41 Proc. Leuchtöl, 40 Proc. Schmieröl, 5 Proc. Asphalt. Wird in Hinterindien (Birma) gewonnen. Jährliche Production 3000 Tonnen. 4) Schieferöl, Erdöl, Erdpech, Asphalt und Naphta werden von Indien, Java, Japan, Birma, Trinidad, Cuba, Californien geliefert. Der Werth aller dieser Rohstoffe ist bedingt durch den der Höhe des Schmelzpunktes proportionalen Gehalt an Paraffin. Der Ozokerit steht an der Spitze.

Fabrikation. Sie gleicht der des Schweelkohlentheers, ist nur einfacher als diese, weil das Material weniger fremde Bestandtheile enthält. [Diese Rohstoffe stellen gewissermaassen „natürliche" Theerarten dar.]

Verarbeitung des Ozokerits. Das rohe, von Erde befreite Erdwachs wird in Kesseln geschmolzen, bislang erst vereinzelt durch Dampf gereinigt, in zuckerhutförmige Formen gegossen und in Stücken von 50—100 Kg. unverpackt versandt. In den Raffinerien verarbeitet man den Ozokerit wie den Schweelkohlentheer (S. 83), destillirt ihn, reinigt mit Säure und Lauge, presst, behandelt mit leichten Oelen, zuletzt mit Thierkohle. — Bei vorsichtiger Arbeit lässt sich die Verwendung von Schwefelsäure, ausser zum Schönen der Oele, ganz vermeiden. Ausbeute: 36 Proc. Paraffin, 25 Proc. Petroleum, 22 Proc. Schmieröl.

Durch directe Bleichung des Ozokerits ohne Destillation gewinnt man neuerdings (in Wien, London, Frankfurt a. O.) das dem Bienenwachs ähnliche, als Ersatz für dasselbe verwandte Ceresin (Schmp. 65—70° C.).

8) Verarbeitung von Petroleum

(namentlich in Nordamerika betrieben).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Gereinigtes (raffinirtes) Petroleum, Steinöl, spec. Gew. 0,79—0,825, Sdp. 200—300° C., ein Gemisch von dem Sumpfgas homologen, höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Es hat die fetten Oele als Leuchtöl zum Theil sogar das Leuchtgas verdrängt und den Preis des Solaröls erheblich herabgedrückt. [In Cöln ist Petroleum z. B. siebenmal billiger als Steinkohlengas.] Man verwendet es jetzt auch in ausgedehnter Weise zum Heizen, selbst von Hochöfen (s. Metallurgie). **Nebenproducte:** Die bei der Verarbeitung des Rohöls gewonnenen, sowohl höher als namentlich auch nie-

driger siedenden Kohlenwasserstoffe: wenig Paraffin, viel Benzin u. dergl.

Man unterscheidet in Amerika: 1) leichte Oele (Naphta), spec. Gew. 0,65—0,78. 2) Lampenöl oder raffinirtes Petroleum (Petrosolaröl, Kerosen), spec. Gew. 0,78—0,81 und 3) schwere oder Schmieröle (Vulkanöl). — Ebendaselbst wird die Naphta noch zerlegt in a) bei 0° C. siedendes Cymogen (zur Eisbereitung), b) Rhigolen (als Anästheticum), c) Gazolen (zur Carburirung von Leuchtgas), d) Naphta (Fleckwasser und zum Wasserdichtmachen von Geweben), e) Benzin (zu Firniss und zu Malerfarben).

Statistik. 1874 wurden im deutschen Zollgebiet 181480 T. Petroleum verbraucht.

Rohstoff: Rohpetroleum. Dasselbe wird geliefert von 1) (in grösster Menge) den Vereinigten Staaten. Das dort gewonnene ist am paraffinärmsten. 2) Asien: namentlich Persien, Russland und Ostindien (Rangunöl; sehr paraffinreich). Das asiatische Petroleum wird in England verbraucht. 3) Europa: Galizien und der Wallachei (besonders am Nord- und Ostabhange der Karpathen. Von dort wird Oestreich jährlich mit 10000 T. versorgt). Auch Norddeutschland liefert (wenig) Petroleum.

In Nordamerika findet es sich von Sandstein eingeschlossen, von Salzwasser und Gasen begleitet, hauptsächlich in den Staaten Pennsylvanien, Westcanada, Virginien, Newyork, Ohio, Kentucky in Schichten parallel dem Alleghany-Gebirge. Das Gebiet der Oellöcher heisst Oil-creek. Die letzteren sind 150—200 M. tief. Das Oel wird aus ihnen theils fortwährend, theils nur im Anfange durch Gasmassen, welche gleichzeitig dem Boden entquellen, und durch hydraulischen Druck herausgeschleudert, oft 14—16 M. hoch. Es braucht daher im letzteren Falle nicht gepumpt zu werden. Ein Loch liefert täglich 25—70 T. Amerika gewinnt in Summa täglich etwa 5000 T. Lange (40 englische Meilen) Röhrenleitungen verbinden dort die Raffinerien mit den Mittelpunkten der Quellenregion. Das galizische Petroleum (Ropa) wird aus 60—100 M. tiefen Schächten geschöpft oder gepumpt. Das ostgalizische ist gegenüber dem westgalizischen paraffinreich.

Die Ansichten über die Entstehung des Petroleums sind noch sehr mannigfaltig und einander oft widersprechend.

Fabrikation. Das rohe Oel (crude oil) kann direct gebrannt werden, wird aber in Galizien wie in Amerika, um werthvolle Stoffe, namentlich Paraffin, aus ihm abzuscheiden und die feuergefährlichen, niedrig siedenden Theile (s. unten) zu beseitigen, wie der Schweelkohlentheer fractionirt, über Alkali destillirt und mit Schwefelsäure gereinigt. Ausbeute: 60—80 Proc. raffinirtes Petroleum, 25 Proc. Naphta, 19 Proc. Vulcanöl, 2 Proc. Paraffin. [Zur Destil-

lation dienen freistehende, bis zu 750 T. fassende, schmiedeeiserne Gefässe; als Brennstoff verwendet man meistens das den Bohrlöchern entströmende Gas.]

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Die Werthbestimmung des Rohöls geschieht wie bei der Schweelkohle durch Probedestillationen. **Product.** Die Leuchtkraft wird wie beim Leuchtgas (s. unten) bestimmt. Zur Prüfung der Explodirbarkeit sind zahlreiche Apparate construirt worden.

Die Explosionen in Petroleumlampen rühren nicht von der Selbstentzündung des Oeles, die erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, sondern davon her, dass im Oelbehälter der Lampe durch die Wärme der Flamme die niedrig siedenden Bestandtheile (Kohlenwasserstoffe) in Dampf übergeführt werden und mit der gleichzeitig vorhandenen Luft Knallgas bilden, welches leicht durch Herabschlagen der Flamme entzündet wird. Es wird daher gesetzlich gefordert, dass nur solches Petroleum in den Handel gebracht werden darf, welches bei 43° C., (richtiger wäre 49° C.) Entflammungstemperatur, keine brennbaren Dämpfe entwickelt. — Man prüft darauf am einfachsten (van der Weyde), indem man ein mit dem zu untersuchenden Petroleum gefülltes Probirröhrchen umgekehrt, d. h. so in ein Gefäss mit Wasser von 43—44° C. bezhw. 49° C. bringt, als wolle man in diesem Röhrchen ein Gas auffangen. Enthält das Petroleum bei oder unter jener Temperatur siedende Bestandtheile, so werden sich diese in Dampfgestalt im obersten Theile des Röhrchens ansammeln und dadurch zu erkennen geben.

c) Verarbeitung von Steinkohlentheer.

Erzeugnisse und Verwendung. [Der Steinkohlentheer wird auch als solcher wegen seines Reichthums an phenolartigen Körpern als Anstrich auf Holz, Mauerwerk, Metall u. s. w., um diese vor Fäulniss zu schützen, in Russland noch grösstentheils zum Schmieren der Wagenaxen verwandt.] **Hauptproducte.** 1) Benzol oder Benzin, Sdp. 80—120° C., spec. Gew. 0,830, ein Gemenge von Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8 mit 10—70 Proc. höherer Homologen. Es enthält, wenn das Präparat zur Darstellung von Anilinroth bestimmt ist, 30—40 Proc. Benzol, wenn zu der von Anilinblau oder -Schwarz, 90 Proc. Benzol. Neuerdings kommen Benzol und Toluol auch, um genauer nach dem richtigen Verhältniss gemischt werden zu können, jedes für sich in den Handel. 2) Anthracen $C_{14}H_{10}$, (werthvollstes Product) in Gestalt einer dunkel- bis gelbgrünen, mehr oder weniger pulverigen Masse; Rohstoff für die Alizarinfabrika-

tion. **Nebenproducte:** 1) Carbolsäure, eine gelb bis braun gefärbte, ölartige Flüssigkeit (Phenol C_6H_5OH und Homologe) in der Dachpappenfabrikation, zum Desinficiren, zu Phenolfarbstoffen u. A. verwandt. 2) Naphtalin $C_{10}H_8$, weisse bis gelbe Krystallmassen, grösstentheils zur Darstellung von Russ, zur Wachs-, Gummiwaaren- und Buchdruckerschwärzefabrikation, in neuerer Zeit von Phtalsäure, wenig zu der von Naphtalinfarben. 3) Höhere Homologe des Benzols, Sdp. über 140° C., in England „solventnaphta" genannt, zu Fleckwasser, grösstentheils in der Fabrik selbst als Reinigungsmittel des Anthracens benutzt (s. unten). 4) Gemenge von halbflüssigen, nicht anders verwendbaren Kohlenwasserstoffen. Man benutzt sie versuchsweise zu Wagen- und Maschinenschmieröl. 5) Asphalt und Pech, grösstentheils zur Dachpappenfabrikation, Darstellung von Briquets, zur Anfertigung von Röhren benutzt. 6) Koks als Brennmaterial in der Fabrik selbst verwandt.

Rohstoff. Der bei der Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen gewonnene Theer (6—8 Proc. vom Gewichte derselben). — Er besteht aus vorwiegend der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen, besonders Benzol und, Homologen, Naphtalin, Anthracen (Acenaphten, Fluoren Phenanthren, Chrysen) u. A., ferner Phenol und Verwandten, basischen (Anilin), harz-, pechartigen und asphaltbildenden Verbindungen (s. bei d. Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle, S. 107).

Fabrikation (analog der des Schweelkohlentheers). **Uebersicht.** Der Theer wird entwässert, darauf durch fractionirte Destillation zerlegt in I) bis 120° C. (auch wohl 140° C.) übergehendes Benzol und Toluol mit relativ wenig höheren Homologen (u. Naphtalin), sog. „leichte Oele", spec. Gew. 0,83. II) bis 220° C. destillirende höhere Homologe des Benzols (Naphta) und der grösste Theil der Carbolsäure. III) bis 300° C. siedende, sog. schwere Oele (Naphtalin und Carbolsäure) und höhere Homologe derselben. IV) bis 400° C. übergehendes Anthracen. V) höchst siedende Oele, wesentlich Chrysen. Man treibt den Theer bei der Destillation entweder nicht ganz ab, oder löst den Rückstand in schweren Oelen („präparirter Theer"), weil der harte Asphalt nicht so gut verkäuflich ist als der weiche.

Das Anthracen ging früher mit den anderen höchstsiedenden Oelen, in denen es 20 Proc. ausmachte, als grünes Schmierfett (green-grease) in den Handel. Wie bei allen fractionirten Destillationen ist auch hier die Trennung keine vollständige. Alle Fractionen enthalten phenolartige und basische Verbindungen (Anilin und Homologe), in allen bis 270° C. übergehenden befindet sich mehr oder weniger Naphtalin [dasselbe wird in den Lehrbüchern häufig mit Phenanthren identificirt]. Jede wird daher für sich zunächst gereinigt. Das Naphtalin ist leicht zu beseitigen, da es beim Erkalten der betreffenden Producte ziemlich vollständig auskrystallisirt. Die basischen Verbindungen werden durch Behandlung mit Schwefelsäure, die sauren (phenolartigen) durch eine solche mit Alkali in in Wasser lösliche übergeführt und dadurch entfernt. Aus dem dabei erhaltenen Salzgemische homologer Phenole kann man das gesuchteste Anfangsglied (C_6H_5OH) dadurch gewinnen, dass man das Gemenge wiederholt mit Schwefel- oder Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Phenole mit einer zur Sättigung unzureichenden Menge Alkali behandelt. Das chemisch negativste Phenol wird zuerst versalzt, dadurch in Lösung gebracht und so getrennt. Die meisten Fabriken bringen die bei der dritten Fraction gewonnene Carbolsäure zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen direct in den Handel. — Aus der auf diese Weise gereinigten Fraction I) erhält man durch noch einmalige rectificirende und dephlegmirende Destillation (wie bei der Alkoholgewinnung) über Kalk (zur Beseitigung aller negativen Bestandtheile) das zwischen 83° C. und 120° C. siedende Benzin des Handels. Für die Darstellung von ganz reinem Benzol und Toluol wird die letzte Operation noch mehrmals (bis viermal) wiederholt. Die hier abfallenden Oele (höhere Homologe des Benzols) werden mit den gleichartigen, bei der Fraction II) und III) bleibenden zusammengefasst, um daraus das Anthracen (Fraction IV) umzukrystallisiren. Dies geschieht oft in besonderen Fabriken (Raffinerien). Vorher sucht man das Anthracen durch längeres Stehenlassen aus den es begleitenden Oelen möglichst abzuscheiden, hebt es dann durch Ausschleudern oder Pressen, einmal kalt, dann unter gleichzeitigem Erwärmen auf 30—40° C. heraus. Die bei der darauf folgenden Krystallisation bleibenden Mutterlaugen werden, um das

darin noch enthaltene Anthracen zu gewinnen, wieder destillirt. Sie enthalten um so weniger Anthracen, je niedriger ihr Schmelzpunkt ist. Das Anthracen reinigt man dann noch durch scharfes Pressen und durch Sublimation. — Naphtalin und Chrysen werden zu Russ verbrannt. Die Rückstände der verschiedenen Destillationen bilden den Asphalt. Ausbeute annähernd: 1,5 Proc. Benzol (Benzin), 0,5 Proc. Anthracen, 9 Proc. Carbolsäure, 35 Proc. Naphta, 22 Proc. Naphtalin, 31,5 Asphalt, 50 Proc. Koks (s. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. Gleicht fast ganz der beim Schweelkohlentheer (S. 83) besprochenen. Die Entwässerung des Theers wird durch Wärme unterstützt. Man destillirt stets mit directer Feuerung in hohen, gusseisernen Kesseln. Die Dephlegmation bei den letzten Destillationen der leichten Oele wird durch Luftkühlung erzielt. Der betreffende Kessel trägt einen hohen, mit einer Einschnürung versehenen Dom, bezhgw. Colonnen (s. Alkoholgewinnung). — Das Anthracen wird zur Umkrystallisation heiss gelöst. Die nachherige Trennung vom Mutterlaugenöl geschieht zuerst durch Centrifugen, zuletzt durch Pressen, die Sublimation in kleinen, engen Retorten, welche in grosse, ovale Kammern münden. Dabei schmilzt das Anthracen zuerst. [Die Einzelheiten bei der Anthracenreinigung werden häufig noch geheim gehalten.]

Chemische Aufsicht. Rohstoff: Der Gehalt des *Rohanthracens* an Anthracen wird durch Bestimmung des letzteren als Anthrachinon ermittelt.

Man oxydirt das Rohanthracen in Eisessiglösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers allmälig mit Chromsäure, fällt darauf das gebildete Anthrachinon (chromoxydhaltig) mit Wasser. filtrirt ab, wäscht mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge. trocknet den Niederschlag im Platintiegel, wägt (1) und verbrennt ihn in demselben. Durch Subtraction des Gewichtes des Rückstandes (2) (wesentlich Chromoxyd) von dem vorhin gefundenen (1) wird die Menge des vorhandenen Anthrachinons, welche durch Multiplication mit 0,856 das Gewicht des Anthracens angiebt, aus dem jenes entstand, erhalten.

Product. Der Werth der *Oele* (Benzin, Benzol) wird durch Bestimmung des spec. Gewichtes ermittelt.

Verarbeitung des Steinkohlentheers.

Steinkohlentheer

entwässert

fractionirt destillirt

Destillat | Rückstand

I.	II.	III.	IV.	V.	Rückstand
bis 120° (140° C.) leichte Oele (Benzol, Toluol und Homologe)	bis 180° oder 220° C. leichte und schwere Oele (höhere Homologe des Benzols, Naphtalin und Carbolsäure (1) (wird auch als solches zur Reinigung von Anthracen, bei (3) verwandt)	bis 300° C. schwere Oele (Naphtalin u. Carbolsäure)	300 – 400° C. Anthracen (mit Phenanthren und höheren Homologen des Phenols) — unkrystallisirt (3) aus Naphta aus leichten Oelen von (1) oder (2) — geschleudert — gepresst — sublimirt	höchst siedend	

Aus jeder der drei Fractionen für sich werden beseitigt
a) Naphtalin durch Krystallitation;
b) die phenolartigen Verbindungen durch Behandlung mit Alkali;
c) die basischen (Anilin) durch Behandlung mit Schwefelsäure.

I. dephlegmirend destillirt: Destillat	I. Rückstand	II.	III.	III.	IV.	V.	Rückstand
Benzol (Benzin)	(Asphalt)	(2) Leichte Oele zu Fleckwasser und nach (3)	Naphtalin	Carbolsäure	Anthracen	(Chrysen)	Koks

C. Gewinnung von Gas (Leuchtgas).

Lichterzeugung.

Licht wird immer erzeugt durch Erhitzung eines Körpers, meistens eines festen, bis zur Gluth. Es ist dazu erforderlich 1) ein zur Lichtausstrahlung geeigneter, nicht oder sehr schwer flüchtiger Körper; 2) die Wärmemenge, welche nöthig ist, ihn in Gluth zu versetzen. Der billigste und daher allgemein eingeschlagene Weg, dies zu erreichen, besteht darin, durch Verbrennung des einen Theiles einer an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Verbindung Kohlenstoff in dem anderen Theile zum Glühen zu bringen. Man erzielt dies durch unvollständige Verbrennung von dampf- oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr reichen Stoffen, welche durch trockene Destillation von in grosser Menge vorhandenen kohlenstoffwasserstoffreichen Verbindungen (s. Rohstoff) erzeugt werden. Wird ein solcher in die Luft strömender Dampf oder ein solches Gas an einer Stelle auf seine Verbindungstemperatur mit Sauerstoff erhitzt, so entzündet sich das Gas oder der Dampf an den Punkten, wo er mit der Luft in Berührung kommt, nämlich am Saume der Flamme und verbrennt dort zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Vorhandene, schon oxydirte Atomgruppen werden nur erwärmt und entweichen. Durch die bei dieser Verbrennung der äusseren Gas- oder Dampfschicht der Flamme erzeugte Wärme wird die innere, ihr zunächst liegende zerlegt in 1) Wasserstoff, bezhgw. kohlenstoffarme Kohlenwasserstoffe, welche leicht am Saum zum Sauerstoff gelangen und verbrennen, und in 2) fein vertheilten, über eine dünne Schicht ausgebreiteten Kohlenstoff, welcher mittelst der durch jene Verbrennung erzeugten Wärme zum Glühen, d. h. zum Leuchten gebracht wird. Die Abscheidung des Kohlenstoffs kann auch dadurch geschehen, dass etwas Sauerstoff zuerst nur Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs oxydirt und demnach Kohlenstoff zurücklässt. — Das stets nachströmende Gas führt die Kohlenstofftheilchen dann gleichfalls an den Saum der Flamme, wo sie, mit atmosphärischem Sauerstoff in Berührung gelangend, verbrennen und so den fortwährend neu abgeschiedenen Kohlenstoffmengen Platz machen.

Das Vorhandensein von Gas oder Dampf in der Mitte jeder, auch der Kerzenflamme, kann man durch Fortleiten desselben von dort nachweisen, die Gegenwart von Kohlenstofftheilchen dadurch, dass man einen Theil derselben durch einen in die Flamme gehaltenen kalten Gegenstand unter die Verbindungstemperatur des Kohlenstoffs mit Sauerstoff abkühlt. Er schlägt sich dann als Russ auf dem Gegenstande nieder. — Kohlenstoffabscheidung findet auch statt, wenn die Kohlenstofftheilchen durch die Wärme und das zuströmende Gas in kältere Luftschichten geführt und dadurch unter die Entzündungstemperatur abgekühlt werden (russende Flammen).

Die Auffassung Franklands, dass nicht fester, glühender Kohlenstoff, sondern vorzugsweise dichte, glühende Dämpfe von Kohlenwasserstoffen das Leuchten kohlenstoffhaltiger Flammen bedingten, ist durch Untersuchungen von W. Stein widerlegt. — Die der oben entwickelten (Davyschen) Theorie zu widersprechen scheinende Thatsache, dass nicht nur atmosphärische Luft, sondern auch Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und andere indifferente Gase eine leuchtende Flamme nichtleuchtend zu machen vermögen (Knapp), hat ihre Erklärung in dem Nachweis gefunden, dass die Entleuchtung auf die abkühlende und gleichzeitig auf die verdünnende Wirkung der in die Flamme eingeführten indifferenten Gase zurückzuführen sei (Heumann).

Rohstoffe. Nur ausnahmsweise liefert die Natur unmittelbar gasförmige Kohlenwasserstoffe.

In einigen Gegenden, namentlich in Asien und in Nordamerika, entströmen dieselben direct dem Boden, am grossartigsten schon seit undenklichen Zeiten bei Baku auf Apscheron (Feuerfeld), in ähnlicher Weise in Mesopotamien, Kurdistan, Bengalen. In Fredonia im Staate New-York wird seit 40 Jahren natürliches Gas zur Beleuchtung und zum Heizen, in neuerer Zeit selbst zum Puddeln (Schmiedeeisenfabrikation) verwandt. Ebenso in China. In Szlatina (Comitat Marmaros, Ungarn) erleuchtet man damit die Gruben. — Neuerdings sind an einigen Orten in Nordamerika, z. B. bei Erie in Pennsylvanien und in Ohio Gasbrunnen künstlich erbohrt. Ende 1874 gab es dort 1250, von denen jeder täglich 150 Cm. lieferte. Das Gas ist nur halb so leuchtend und weniger rein als künstliches.

Die allgemein angewandten Rohstoffe zur Lichterzeugung sind kohlenstoff-wasserstoffreiche Verbindungen aus der organisirten Natur, besonders im fossilen Zustande und zwar a) kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe selbst: Paraffin, Petroleum (Solaröl); b) Fettsäuren: Stearin u. A.; c) Fette: Wachs, Talg, Oele; d) Holzfaser und ihre Verwandlungsproducte Holz- und Steinkohle.

Erzeugung von Licht. Rohstoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Fette oder Fettsäuren, welche 1) vermöge ihres Reichthums an Wasserstoff die Entzündungs- und Leuchttemperatur leicht zu erhalten gestatten; 2) durch ihre Flüssigkeit oder Schmelzbarkeit den Leuchtstoff stets an dieselbe Stelle zu führen erlauben, und 3) durch ihre Verbrennungsproducte keinen schädlichen Einfluss auf ihre Umgebung ausüben, erlauben, die Lichterzeugung gleich am Orte des Verbrauchs zu vollziehen; dieselbe ist daher einfach und bequem, aber durch den theuren Rohstoff nicht billig. (Kerzen- und Lampenbeleuchtung.) [In der Kerze und Oellampe ermöglicht die Capillarität des Dochtes selbstthätig einen ununterbrochenen Betrieb. Die Wärme der Flamme schmilzt bei festen Brennstoffen beständig neue, kleine Mengen, z. B. des Kerzenstoffes, welche von dem Docht emporgesogen, vergast und in der gewünschten Weise zerlegt und verbrannt werden.] Rohstoffe dagegen, wie z. B. Steinkohle und Holz erheischen eine Trennung der Erzeugung des Gases vom Orte des Verbrauchs, weil sie 1) wegen Mangel an leichtentzündlichen Kohlenwasserstoffen die Entzündungs- und Leuchttemperatur nicht leicht zu erhalten vermögen; 2) keine genügende Menge leicht schmelzender Kohlenwasserstoffe besitzen, welche wie bei der Kerzenflamme dem Orte der Verbrennung zufliessen könnten; 3) durch ihren hohen Aschengehalt sehr bald eine Verdunkelung der Flamme durch Anhäufung von Asche in der Nähe derselben veranlassen würden; weil sie 4) durch ihren Gehalt an Stoffen, wie z. B. Schwefel, beim Verbrennen die Umgebung belästigen würden und deshalb eine Reinigung erheischen. Die dadurch veranlassten Weitläufigkeiten (Betriebskosten, Röhrenleitungen für das Gas u. s. w.) werden gegenüber der Verwendung von Oel und Kerzen durch die Billigkeit des Rohstoffs und die bequeme und reinliche Verwendung des Products mehr als aufgewogen.

Neuerdings führt man auf der niederschlesisch-märkischen Eisenbahn mit einem Druck von 6 Atmosphären verdichtetes Gas (schwere Kohlenwasserstoffe) in verzinnten, schmiedeeisernen Cylindern, die sich unter oder über den Waggons befinden, mit. Die Cylinder werden aus einem grossen, mit einem Druck von 10 Atmosphären gefüllten Kessel gespeist. Die Ersparniss beträgt für Flamme und Stunde 5,2 Pf.

Die den billigsten Rohstoff ausbeutende Steinkohlengasindustrie besitzt die grösste Ausdehnung.

a) Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohle und Holz.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas, gasförmige Kohlenwasserstoffe (Methan CH_4, Aethan C_2H_6, Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6), Wasserstoff, Kohlenoxyd, verunreinigt durch andere aus dem Rohstoff stammende Gase (allgemein Kohlensäureanhydrid und Wasser). — Es wird zur Beleuchtung, in beschränkterem Umfange auch zur Wärmeerzeugung verwandt.

Rohstoff. Steinkohle, Holz.

Die Verwendung von Holz gestattet eine grössere Ausbeute und einen rascheren Betrieb, weil das Holz schwefel- und stickstofffrei ist und das daraus gewonnene Gas keiner Reinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak bedarf. Die Anlage der Fabrik kostet daher auch weniger. Die Nebenproducte sind werthvoller als die bei der Verarbeitung der Steinkohlen erhaltenen. Aber der Rohstoff ist theuer, das Holz muss vor der Destillation scharf getrocknet werden, und das Gas bedarf einer weitläufigen Reinigung von Kohlensäureanhydrid. Die Fabrikation ist nur in Gegenden, wo trockenes Holz billiger als Gaskohle ist, möglich. Es giebt nur etwa 20 Holzgasfabriken.

Fabrikation. Uebersicht. 1) Darstellung von Rohgas durch trockene Destillation. Dabei wird der Rohstoff rasch auf hohe Temperatur erhitzt, um die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe, bevor sie abdestilliren, in gasförmige zu verwandeln. Man saugt das gebildete Gas rasch aus den Retorten fort, um seiner Zerlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff möglichst vorzubeugen. 2) Reinigung des Rohgases von gleichzeitig entstandenen, das Gas verunreinigenden Verbindungen (Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak u. A.)

Gasbrenner (für die Entfaltung der Leuchtkraft eines Gases bedeutungsvoll). Die Weite der Austrittsöffnungen hat sich nach der Beschaffenheit des Gases zu richten. Je kohlenstoffreicher und dadurch specifisch schwerer das letztere ist, um so enger müssen die Oeffnungen sein; die Ausflussgeschwindigkeit des Gases verlangsamt sich im quadratischen Verhältniss damit. Im Allgemeinen sind die Flachbrenner, bei denen das Gas aus einer schmalen Spalte ausströmt, vortheilhafter als Strahlenbrenner (mit runder Oeffnung), weil bei den letzteren kein so vollständiger Luftzutritt und in Folge dessen keine so vollständige Verbrennung zu erzielen ist. Von der grossen Anzahl verschiedener Brenner sind am verbreitetsten die sog. Fledermausflügel (z. B. in den Strassen-

laternen): das Gas strömt aus einem schmalen Schnitt aus und giebt eine mehr breite als hohe Flamme. In den Zweilochbrennern tritt das Gas aus zwei sehr engen Canälen, die unter einem Winkel von etwa 60° gebohrt sind. Die Argandbrenner stellen ein System von in einen Ring angeordneten Strahlenbrennern dar. Die Luft tritt von aussen und von innen (durch den Ring) zu, wodurch die Verbrennung zu einer sehr vollständigen wird. — In neuester Zeit ist versucht worden, die Flammen aus zwei dicht neben einander befindlichen Flachbrennern in der Spitze sich treffen zu lassen. Auch dadurch wird ähnlich wie beim Argandbrenner zwischen den beiden ein Luftstrom emporgesogen. — Als Material für die Brenner sind Speckstein, Porcellan, Lava u. dergl. dem Eisen deshalb vorzuziehen, weil sich die Oeffnung niemals wie bei jenem durch gebildeten Eisenrost verstopfen kann.

Die Versuche, das Gas einfach durch Oeffnung des Brennerhahnes oder auch eine grosse Anzahl von Flammen (namentlich in den Strassenlaternen) auf einmal von einem Orte aus zu entzünden, sind wegen der dadurch erzielten Ersparniss an Leuchtgas und weil sie die Möglichkeit von Explosionen ausschliessen, sehr wichtig. Die hydrostatischen Gaszünder von Klinkerfues haben wegen der geringen Haltbarkeit des Mechanismus keinen allgemeinen Eingang gefunden. — Mehr Aussicht besitzt der Gedanke, neben dem eigentlichen Brenner ein ganz kleines, nur verschwindend wenig Gas verbrauchendes Nebenflämmchen anzubringen, welches beim Oeffnen des Haupthahnes, nachdem es das ausströmende Gas entzündet hat, erlischt, und beim Schliessen des Hahnes, bezhgsw. beim Auslöschen der Hauptflamme sich wieder entzündet. Auch ein pneumatisch-elektrischer Entzündungsapparat von Bean scheint Aussicht auf Einführung zu haben.

Chemische Aufsicht*). Rohstoff. Die Ermittelung a) der Ausbeute an Gas geschieht durch Probedestillationen im Kleinen; b) des Schwefelgehaltes s. S. 44; c) des Wassergehaltes und d) des Aschengehaltes wird in bekannter Weise ausgeführt.

Betrieb. *a) Mechanische Prüfung.* Die fortwährenden Druck- und damit Betriebsschwankungen werden selbstthätig durch das Gas aufgezeichnet.

Ein Papierstreifen von der Grösse eines Quartblattes ist auf einem den Dimensionen desselben entsprechenden Messingringe befestigt und in dieser Gestalt derart mit dem Stundenzeiger einer Uhr verbunden, dass er sich (wie bei den Wächtercontroluhren) mit demselben dreht und also jedesmal in 12 Stunden gerade eine Drehung um seine Axe macht. Ihm gegenüber, d. h. so nahe, dass er ihn gerade berührt, befindet sich ein Bleistift. Dieser ist fest verbunden mit einer Regulatorglocke, welche ganz gleich derjenigen

*) Ausführlich in Tieftrunk's Abhandlung in Payens Handbuch der technischen Chemie von Stohmann und Engler.

ist, die die Druckschwankungen (S. 112) ausgleicht und welche daher auch durch jeden Gasstoss ein wenig gehoben, durch jedes Nachlassen des Druckes gesenkt wird. Diese Bewegungen macht der erwähnte Bleistift mit und zeichnet dieselben auf dem Papierstreifen in Gestalt einer Wellenlinie ab. Je mehr Steigungen und Senkungen diese nachher zeigt, um so grösser waren die Druckschwankungen. Da der Papierstreifen gleichen Schritt mit der Zeit hält, so lässt sich auch erkennen, wann die registrirten Betriebsstörungen stattfanden.

b) Chemische Prüfungen auf das Freisein des die verschiedenen Reinigungsapparate verlassenden Gases von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäureanhydrid u. s. w. und damit auf die Leistung jener werden wie die entsprechenden des fertigen Productes (s. unten) ausgeführt.

Product. Das Gas wird 1) gemessen; 2) auf seine Lichtstärke oder Leuchtkraft, 3) auf die es verunreinigenden Bestandtheile geprüft. Der Leuchtwerth ist das Verhältniss von Leuchtkraft und von den zur Hervorbringung derselben erwachsenden Kosten.

1) Die *Messung* des Gases geschieht gegenwärtig meistens noch mit Hülfe der sog. „nassen" Gasuhren. Da dieselben aber durch die Flüssigkeiten, mit denen sie gefüllt sein müssen, Unbequemlichkeiten verursachen (Wasser gefriert im Winter, Glycerin greift das Metall an), so sucht man neuerdings die „trockenen" Gasuhren einzubürgern.

Das Princip der nassen Gasuhren besteht darin, dass das durchströmende Gas eine Welle dreht und an der Zahl der Wellendrehungen gemessen wird. Die Welle liegt horizontal in ihren Lagern unter Wasser. An ihr befestigt sind vier glockenartige Behälter aus Blech. Die Mündung des Gaseintrittsrohres befindet sich gerade unter dem tiefliegendsten von diesen, so dass das Gas zunächst in letzteren eintreten muss. Jeder der Behälter ist so geformt, dass er, sobald er mit Gas gefüllt ist, sich (und dabei wird eben die Welle um eine Viertelkreisdrehung gedreht) in der Richtung nach oben bewegt und dabei seinen Inhalt in die Leitung entweichen lässt. Zur gleichen Zeit rückt unten zur Aufnahme des neuzuströmenden Gases der nächste Behälter vor. Mit jeder Drehung der Welle hat somit eine gemessene Menge Gas die Uhr durchströmt. Durch Zahn und Trieb überträgt man wie bei einer Stundenuhr jene Drehung auf andere Wellen und macht dieselbe an der Bewegung von Zeigern auf Zifferblättern sichtbar.

Bei derjenigen Construction der trockenen Gasuhr, welche vielleicht die meiste Aussicht auf Einführung hat, tritt das Gas in einen kleinen, aus gasdichtem Stoff gefertigten, ähnlich dem bei den Stubenöfen gebräuchlichen Blasebalg, und bläst denselben auf. Sobald dies geschehen ist, neigt sich der Balg (wie bei den selbstthätigen Getreide- und ähnlichen Messapparaten) und bewegt dabei

einen Schieber (ähnlich dem bei den Dampfmaschinen gebräuchlichen) in der Weise, dass das Gas nun in einen zweiten, gleichgebauten Balg eintritt. Gleichzeitig entleert sich der erstere. Gerade wenn der zweite gefüllt ist, veranlasst er in gleicher Weise wie vorhin der erste durch Bewegung des Schiebers, dass das Gas nun wieder in den ersten eintrete und so fort. Das jedesmalige Niedersinken eines gefüllten Blasebalgs wird selbstthätig auf einem Zifferblatte verzeichnet.

2) *Bestimmung der Leuchtkraft* (Lichteffect). Die Leuchtkraft eines Gases findet ihren Ausdruck in dem Quotienten aus der von einer Flamme hervorgebrachten Lichtstärke (Lichtintensität) und der dazu in einer gegebenen Zeit verbrauchten Menge von Leuchtstoff. — Der Verbrauch an Gas in der Zeiteinheit wird durch Gasuhr und Secundenuhr festgestellt. Die Leuchtkraft bestimmt man entweder mittelbar entsprechend der Ermittelung des Wärmeeffectes, s. S. 44, 45, oder unmittelbar durch Vergleich mit anderen Lichtquellen. — Bei dem mittelbaren Verfahren bestimmt man sie entweder direct (a) durch die Analyse des Gases oder indirect (b) durch Feststellung der in einer leuchtenden Flamme ausgeschiedenen Menge von Kohlenstoff oder (c) durch Ermittelung des spec. Gewichtes des Gases. [Specifisch schwere Kohlenwasserstoffe erhöhen die Leuchtkraft des Gases.] Bei dem unmittelbaren Verfahren vergleicht man (d) die Lichtstärke des zu prüfenden Gases mit der eines Normallichtes (photometrische Probe). Meistens werden Bestimmung (c) und (d) neben einander ausgeführt.

a) Analytische Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes (Bunsen). Das Gas wird mit Sauerstoff im Eudiometer verbrannt und aus dem Verbrennungsproduct das Kohlensäureanhydrid mit Kaliumhydroxyd entfernt. Die Grösse der Volumabnahme gestattet, den Gehalt an Kohlenstoff zu berechnen. Aus der Verdichtung, welche durch die Bildung von flüssigem Wasser aus dem Wasserstoff nach der Verpuffung des Gases mit Sauerstoff bedingt wird, ermittelt man den Gehalt an freiem Wasserstoff. Durch mit Schwefelsäure getränkte Kokskugeln lassen sich die schweren Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfisäuren in Lösung bringen, dadurch dem Volum nach ermitteln und von den leichten Kohlenwasserstoffen im Gase trennen. — Das Verfahren ist zu umständlich und ungenau, insofern es, wenn man den Wasserstoff genau bestimmen will, eine Kenntniss der Natur der Kohlenwasserstoffe voraussetzt. b) Bestimmung der in einer leuchtenden Flamme ausgeschiedenen Menge von Kohlenstoff. Es wird diejenige Menge atmosphärischer Luft ermittelt, welche erforderlich ist, jenen grade zu verbrennen (Erdmann). Man beobachtet, wie weit die im unteren Theile einer

Bunsen'schen Lampe befindliche Luftzutrittöffnung grade geöffnet werden muss, um die leuchtende Flamme des untersuchten Gases zu entleuchten. Die Grösse der Oeffnung ist dadurch messbar, dass mit dem sie verschliessenden Hahne ein Zeiger verbunden ist, der auf einem Zifferblatte spielt. Die Methode wird wegen der bequemen Ausführbarkeit viel angewandt, wiewohl durch sie der zweite werthgebende Factor, die Höhe der in der Flamme herrschenden Temperatur, nicht bestimmt wird. c) Bestimmung des specifischen Gewichts. Der von Bunsen und Schilling construirte, meist gebrauchte Apparat beruht auf dem Satze, dass sich die specifischen Gewichte zweier aus enger Oeffnung ausströmender Gase umgekehrt verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten. Man lässt aus einer graduirten, mit Luft gefüllten Glasglocke, die sich in einem weiteren, mit Wasser gefüllten Standcylinder befindet, ein bestimmtes Volum durch die enge, am oberen Ende der Glocke befindliche Oeffnung entweichen und beobachtet gleichzeitig an einer Secundenuhr die dazu erforderliche Zeit. Darauf wird die Glocke mit dem zu untersuchenden Leuchtgas gefüllt, das Experiment mit diesem genau wie mit der Luft ausgeführt und der Quotient aus den Quadraten der beiden Ausströmungszeiten gewonnen. Die Bestimmung ist bequem ausführbar. Ihre Brauchbarkeit zur Beurtheilung des Gases wird beeinträchtigt durch den Umstand, dass auch nicht leuchtende Bestandtheile des Leuchtgases oft eine den leuchtenden nahe liegende Dichtigkeit besitzen, z. B. Kohlenoxyd und Aethylen. d) Vergleichung der Lichtstärke mit einem Normallicht (photometrische Probe). Nach dem meist gebräuchlichen Verfahren von Bunsen und White vergleicht man die Lichtstärke eines Gases mit der einer Normalkerze (Photometer). [Normalparaffinkerzen besitzen einen Schmelzpunkt von 55° C., 20 Mm. Durchmesser und verzehren in 6 Stunden gerade 500 Gramm.] Ein Papierschirm, welcher in der Mitte einen kleinen, transparenten (Oel-) Fleck besitzt, wird auf der einen Seite mit der Normalkerze, auf der anderen mit der zu prüfenden Gasflamme beleuchtet und nun die letztere dem Schirme so weit genähert, bis der durchscheinende Fleck nicht mehr sichtbar ist, d. h. bis die Beleuchtung auf beiden Seiten ganz gleich stark ist. Das Verhältniss der Quadrate der Abstände der beiden Lichtquellen vom Schirm drückt das Verhältniss ihrer Leuchtkraft aus. Die Methode ist sehr bequem ausführbar und wird daher viel angewandt, besitzt aber folgende Uebelstände: es können nur gleichartige Flammen, z. B. nicht runde mit flachen verglichen werden; es ist schwierig, die Normalflamme, wiewohl man sie häufig mit Hülfe eines Maassstabes beschneidet, stets gleich bleibend zu erhalten; die Verschiedenheit der Reflexion, der Färbung und der Grösse der Lichtabsorption von beiden Flammen wird nicht berücksichtigt.

3) *Prüfung auf Verunreinigungen.* Schwefelwasserstoff (Schwefelkohlenstoff, Rhodanverbindungen), Ammoniak und Kohlensäureanhydrid.

Auf Schwefelwasserstoff prüft man durch mit Bleiacetat imprägnirtes Fliesspapier $(CH_3COO)_2Pb + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$).

Man bestimmt den Gehalt quantitativ dadurch, dass man das Gas eine Lösung von Bleiacetat durchstreichen lässt und das gebildete Bleisulfid, bezhgsw. Bleisulfat wägt. — Auf Schwefelkohlenstoff prüft man dadurch, dass man das Gas eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin P $(C_2H_5)_3$ durchstreichen lässt. Dieselbe wird durch Schwefelkohlenstoff roth gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten rubinrothe Krystallnadeln. — Auf Rhodanverbindungen wird in ähnlicher Weise mit Eisenchlorid (Ansäuren mit Essigsäure) untersucht. Auf Ammoniak prüft man mit Lackmuspapier. Den Gehalt des Ammoniakwassers ermittelt man maassanalytisch. Auf Kohlensäureanhydrid wird dadurch geprüft, dass man das Gas eine amoniakalische Calciumchloridlösung durchstreichen lässt. Der Gehalt daran wird in folgender Weise ermittelt: Die drei Oeffnungen einer Woulf'schen Flasche sind durch drei einmal durchbohrte Korke verschlossen. Durch den ersten Kork geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durch welches das zu analysirende Gas in die Flasche eintritt, in dem zweiten ist eine mit Kalilauge gefüllte Burette befestigt, in dem dritten ein kleines Uförmig gebogenes, mit Wasser halb gefülltes Röhrchen. Dasselbe soll nur zur Beobachtung des in der Flasche herrschenden Druckes dienen. Die Flasche wird jetzt durch die erste Oeffnung mit Gas gefüllt, indem man solches längere Zeit hindurchströmen lässt, dann verschlossen. Das Uförmige Röhrchen zeigt Gleichgewicht des inneren und äusseren Druckes. Nun lässt man Kalilauge eintröpfeln. Dieselbe absorbirt das im Gase enthaltene Kohlensäureanhydrid, das Wasser in dem Druckmesser steigt in Folge dessen nach der Flasche hin. Lässt man sodann aus der Burette soviel Kalilauge in die Flasche eintreten, bis wiederum Gleichgewicht zwischen äusserem und innerem Druck hergestellt ist, so befindet sich in der Flasche dem Volum nach jetzt gerade so viel Kalilauge wie vorher Kohlensäureanhydrid. Das an der Burette ablesbare Volum des ersteren, d. h. die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge, drücken die in der Flasche vorhanden gewesenen Cubikcentimeter Kohlensäureanhydrid aus.

9) Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohle*).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. Leuchtgas, ein Gemenge von wesentlich Wasserstoff, Methan CH_4 (Aethan C_2H_6), Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6 und Kohlenoxyd CO, meistens verunreinigt durch Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, Wasser, Stickstoff und Ammoniak. — In Bonn fabricirtes Steinkohlengas enthielt 39,80 Proc. Wasserstoff, 4,65 Proc. Stickstoff, 43,12 Proc. Methan, 4,75 Proc. Aethylen und Propylen, 4,66 Proc. Kohlenoxyd, 3,02 Proc. Kohlensäureanhydrid (Landolt). — Es wird zur

*) Ausführlich in Tieftrunks Abhandlung in Payens Handbuch der technischen Chemie von Stohmann und Engler.

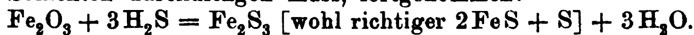
Beleuchtung, in beschränktem Umfange auch zur Wärmeerzeugung verwandt. — Das Aethylen (und Propylen) liefern namentlich den Kohlenstoff, die andern Bestandtheile des Gases die Wärme, um denselben in Gluth zu versetzen und zwar giebt Methan fast die Hälfte davon, Wasserstoff ein Drittel, Kohlenoxyd ein Viertel. **Nebenproducte.** 1) Koks, weniger dicht und daher weniger werthvoll als die bei der Koksfabrikation gewonnenen, aber weit billiger als diese. Etwa ein Viertel bis ein Drittel davon wird zur Heizung der Retorten in der Anstalt benutzt. 2) Theer zum Anstreichen, in der Dachpappenfabrikation u. a. verwandt, und auf Benzol, Toluol, Anthracen, Carbolsäure u. A. (S. 91) verarbeitet. 3) Ammoniakwasser, Rohstoff für die Ammoniakgewinnung (s. d). 4) Schwefel, möglicherweise auch Ammonsulfat, Ammoncyanid und -rhodanid (aus den Reinigungsapparaten). Das Ammonsulfat wird als Düngstoff benutzt, muss aber von seinem auf die Pflanzen schädlich wirkenden Gehalte an Rhodan zuvor befreit werden.

Geschichte und Statistik. Das Steinkohlengas wurde gelegentlich der Koksfabrikation (1786) entdeckt. Es fand allgemeine Einführung zuerst in London 1812, in Paris 1820; 1868 gab es in Deutschland 350 Gasanstalten.

Rohstoff. Steinkohle (S. 27). Am geeignetsten sind langflammige (Back-) Kohlen von niedrigem Aschen- und Schwefelgehalt, um gleich ein möglichst reines Rohgas zu gewinnen. Die beste Ausbeute liefert die englische Cannelkohle, von den deutschen sind die des westfälischen Ruhrbeckens am beliebtesten, dann die saarbrückner, plauenschen, zwickauer, waldenburger, oberschlesischen. Auch Baiern, Baden und Hannover liefern geeignete Steinkohlen.

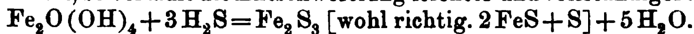
100 Kg. liefern		Cm. Leuchtgas
Oberschlesische Kohlen liefern		282–290
Heinitz-Kohlen vom Saarbecken		266–272
Westfälische Gaskohlen		278–283
Zwickauer Kohlen		247–252
Kronacher und Stockheimer Kohlen		227
Deister Kohlen		198
Newcastle	Pelton main	283–312
	Leverson wallsend	306
	Newcastle	241–330
Cannel	Wigan	269–409
	Lesmahagow	274–326
	Boghead	264–430

Fabrikation. Uebersicht. Durch hohe und rasch entwickelte Temperatur wird 1) die Steinkohle in Retorten in Koks und Rohgas, ein Gemenge von Dämpfen (Theer, Wasser) und nicht verflüssigbaren Gasen zerlegt. Die dabei bisher nachgewiesenen Producte veranschaulicht folgende Uebersicht (nach Wagner). (S. die eingelegte Tabelle.) Das Cyan ist unter dem Einfluss der hohen Temperatur aus Ammoniak und Kohle, das Rhodan aus der weiteren Reaction zwischen Ammonhydrosulfid und Ammoncyanid entstanden. Ist die Temperatur zu hoch, so bildet sich unter Abscheidung von Kohle (Retortengraphit) hauptsächlich Wasserstoff neben dem unter allen Umständen entstehenden Kohlenoxyd. Es gelangt dann nur wenig Kohlenstoff in die Flamme, dieselbe hört daher auf zu leuchten. — Aus dem Rohgas werden 2) die Theerdämpfe durch Abkühlung mittelst Luft, oft auch mittelst Wasser, welches die Leitungsröhren der Dämpfe und Gase umgiebt, verdichtet und abgeschieden; von den verunreinigenden Gasen entfernt man 3) Ammoniak, Ammonsalze und Kohlensäureanhydrid durch innige Berührung mit Wasser, welches sie löst, das Kohlensäureanhydrid mitunter auch, wenn seine möglichst vollständige Beseitigung verlangt wird, durch Behandlung des Gases mit Kalk [dieselbe gelingt aber nicht ganz]; 4) der Schwefelwasserstoff wird vollständig durch Eisen- oder Manganoxyd (Laming'sche Masse), welche das Gas in dünnen Schichten durchdringen muss, fortgenommen:



$Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3$ [wohl richtiger $2FeS + S$] $+ 3H_2O$.

Werden Hydroxyde wie Raseneisenstein (in der Regel) verwandt, so verläuft die Entschwefelung leichter und vollständiger:



$Fe_2O(OH)_4 + 3H_2S = Fe_2S_3$ [wohl richtig. $2FeS + S$] $+ 5H_2O$.

Da dies Schwefeleisen die Eigenschaft besitzt, an der Luft ausgebreitet sich unter Abscheidung von Schwefel wieder in Eisenhydroxyd zu verwandeln: 1) $Fe_2S_3 + O_8 = S + 2SO_2 . O_2Fe$; 2) $6SO_2 . O_2Fe + 3O + 3H_2O = 2(SO_2O_2)_3Fe_2 + 2Fe(OH)_3$ [das Eisensulfat zerlegt sich in bekannter Weise weiter], so kann dieselbe Menge, wenn man nur den Schwefel von Zeit zu Zeit aus ihr entfernt, immer wieder benutzt werden. — Nach längerem Gebrauch sammelt sich in der Masse auch Ammoncarbonat, -sulfat, -cyanid und -rhodanid an, welche in den dafür bestimmten Reinigungsapparaten nicht vollständig aufgenommen waren.

lat

Rü	De
	B
Kohlenstoff	ridin
Schwefel-eisen	ilin
	olin
Erdige Bestandtheile	tidin
	lidin
	ukoli
	rvoli
	ridin
	rindi
	bidi
	ridin

Die Verarbeitung der erschöpften Reinigungsmasse auf Schwefel, Ammonrhodanid und -cyanid ist erst im Begriff, Eingang zu finden. Meistens verbrennt man einfach den Schwefel. Bei sehr grossem Betriebe, z. B. in Berlin, wird die Masse wie Schwefelkies zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation geröstet und dadurch für den Wiedereintritt in den Reiniger zubereitet (regenerirt). In London könnte man auf diese Weise jährlich mehr als 25,000 T. Schwefelsäure gewinnen. Der Schwefel wird auch wohl abdestillirt. Man gewinnt so 30 Proc. und nebenbei etwa 20 Proc. des vorhandenen Ammonsulfates. Zur Gewinnung des als Ammoncyanid, leider mehr noch als Rhodanid in der Reinigungsmasse vorhandenen Cyans verfährt man auch wohl (seltener, weil das Verfahren zu theuer ist) in folgender Weise: Das Material wird, um das Ammonsulfat zu gewinnen, ausgelaugt, der Rückstand darauf in der Wärme mit Kalk behandelt, wodurch sich Eisencalciumcyanid bildet, welches man dann mit Wasser auswäscht; dabei gehen auch Rhodanverbindungen in Lösung. Durch Zusatz von Kaliumsulfat zu der Lauge wird Blutlaugensalz, durch einen solchen von Salzsäure und Eisensulfat Berliner Blau erzeugt. Den ausgelaugten Rückstand, welcher noch die (ganze?) Schwefelmenge enthält, verarbeitet man wie oben auf diesen, zieht ihn mitunter auch durch schwere Steinkohlentheeröle in der Wärme aus und gewinnt ihn nachher aus dieser Lösung durch Krystallisation. Neuerdings soll das Eisenoxyd in den Reinigern mit Ferrosulfat (Eisenvitriol) angefeuchtet werden. Der wässrige Auszug der erschöpften Masse liefert dann, mit etwas Schwefelsäure versetzt, beim Eindampfen Ammonsulfat. Der Rückstand wird darauf mit Schwefelsäure gekocht, wobei Ferrosulfat (auslaugbar) entsteht und Schwefel zurückbleibt. Das Ferrosulfat gelangt wieder in den Reiniger und wird hier durch das Ammoniak in sich höher oxydirendes Eisenhydroxydul und Ammonsulfat zerlegt.

Man muss das Gas rasch der hohen Temperatur in den Retorten entziehen, sonst werden fast ausschliesslich Benzolverbindungen gebildet und es wird noch mehr Kohlenstoff wie schon ohnehin in für den Betrieb höchst störender Weise als sog. Retortengraphit in den Retorten abgeschieden. Ferner muss der in Folge des Widerstandes der verschiedenen Reinigungsmittel auf dem Gase lastende Druck überwunden werden, weil es sonst schwach verschlossene oder undichte Stellen in den Retorten erweitern und durchdringen würde. Man saugt daher das Gas wie bei der Destillation der Schweelkohle aus den Retorten fort. Die Ausbeute wird dadurch um 5—10 Proc. erhöht.

Da die Wirkung des im Leuchtgas enthaltenen Benzols durch billigere kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe, die man bei der Theerfabrikation, Petroleumraffinirung u. a. als Nebenproduct gewinnt, ersetzt werden kann, so ist vorgeschlagen worden, durch starke Abkühlung des Gases das Benzol zu verdichten und zu gewinnen,

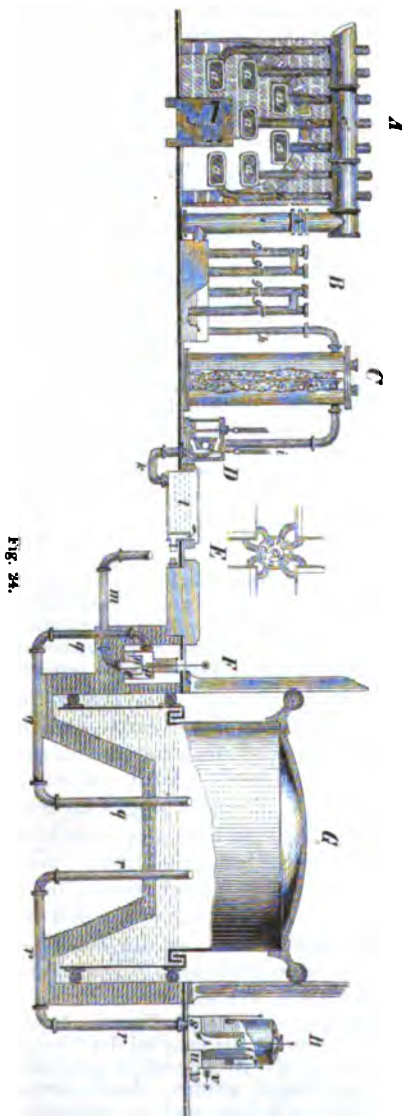


Fig. 24.

das Gas darauf aber durch Sättigung mit jenen billigeren Kohlenwasserstoffen zu entschädigen.

Ausbeute: Die in der Steinkohle befindlichen 78 Proc. Kohlenstoff, 4 Proc. Wasserstoff, 1 Proc. Stickstoff, 0,8 Proc. Schwefel, 10 Proc. Wasser, 5 Proc. Asche geben 25—30 Proc. Leuchtgas, Theer und Ammoniakwasser (Ammoncarbonat, -cyanid und -hydrosulfid), 70—75 Proc. Koks, 5—20 Proc. Verlust (Wagner).

Ausführung (s. Fig. 24). 1) Die Retorten (a), von mehr ovalem als kreisrundem Querschnitt (um dem Feuer eine grössere Oberfläche zu bieten) werden, weil Gusseisen sich rasch abnutzt, jetzt meistens aus Chamotte- oder ähnlichen feuerfesten Thonmassen, der Verschluss wird immer aus Eisen gefertigt. Sie liegen zu 5—8 (mitunter auch weniger) so in einem Ofen (A), dass die Feuerung alle umzieht und möglichst gleichmässig umspielt. Man erhitzt sie mit Koks (bei der Fabrikation selbst gewonnen), neuerdings auch wohl erfolgreich mit Generatorgasen (Müller und Eichelbrenner, Paris) auf 900—1200° C. d. h. Kirschroth- bis Orangegluth. [Die vereinzelt angewandte Regenerativfeuerung ist nur für den grössten Betrieb geeignet]. Das „Laden" der Retorten

geschieht der Reihe nach und zwar, um Gasverlust möglichst zu vermeiden, sehr rasch. Häufig wird eine lange, die ganze Ladung fassende Schaufel rasch in die Retorte geschoben, umgedreht und ebenso rasch wieder herausgezogen. Neuerdings sind dazu eigene Maschinen construirt. Die Retorten werden etwa halb gefüllt und rasch geschlossen. Sofort entwickelt sich Gas. Nach 5—6 Stunden ist je eine Destillation beendet. Letzthin sind auch (in Stralsund) den stehenden Braunkohlencylindern Fig. 6, S. 10 ähnliche Apparate zur Destillation verwandt. 2) Die vertikalen Röhren (b), welche die Destillationsproducte aus den Retorten wegführen, tauchen in ein zweites horizontales Sammelrohr (Hydraulik c), indem sich die am schwersten flüchtigen Bestandtheile (Theer) verdichten und dadurch zugleich einen hydraulischen Verschluss für die gasförmigen bilden. Diese letzteren passiren, um den noch nicht verdichteten Theer und eine grosse Menge der in Wasserdampf gelösten Ammonsalze mit diesen abzusetzen, lange Vertikalröhren (Condensatoren B g, g′, g″ u. s. w.) häufig von ringförmigem Querschnitt, so dass das zwischen den beiden den Ring bildenden Wandungen hinziehende Gas von aussen und innen gekühlt wird. Mitunter rieselt, um die Abkühlung zu erhöhen, an jenen Röhren Wasser herab. Sie selbst stehen mit ihrem unteren Ende in der Regel in Wasser (f), so dass das Gas sich immer durch dieses Bahn brechen und dabei kühlen muss. 3) Um es zur Abgabe alles noch nicht condensirten Theers und zur Absorption der Ammonsalze in innige Berührung mit Wasser zu bringen, führt man das Gas in Koksthürmen oder ähnlichen, eine grosse Wasseroberfläche bietenden Apparaten C („Scrubber" von to scrub oder „Wascher", s. S. 13) empor und demnach dem in diesen herabsickernden Wasser entgegen. [In England entfernt man das Ammoniak dadurch, dass man dem Gase nur kleine Mengen aber sehr kalten und höchst fein vertheilten Wassers entgegenführt.] 4) Die („trockenen") Reiniger, namentlich für Schwefelwasserstoff (E), bestehen aus mehreren, in der Regel 4 Behältern, welche etagenförmig (5—6 Etagen) mit hürdenartig durchbrochenen Böden (l) ausgesetzt sind. Auf denselben wird die Reinigungsmasse, in der Regel (der Billigkeit wegen) Raseneisenstein, welcher, um ihn locker zu machen, mit Sägespähnen vermischt ist, ausgebreitet. Das Gas hat diese Schichten zu durchwandern. Von den Behältern wird zur Zeit stets einer ausgeräumt und neu beschickt, während das Gas die drei andern systematisch, d. h. in der Reihenfolge durchzieht, dass es zunächst zu der erschöpften Masse, zuletzt zu der frischen kommt. Eine sinnreiche Ventileinrichtung gestattet, die Gase jedes Mal den angezeigten Weg zu führen. Zwischen je 2 Regenerationen passiren die Masse 1500 Cm. Gas. Sie wird zur Wiederbelebung auf eine luftige Tenne ausgebreitet und öfter umgeschaufelt. — In neuerer Zeit hat man versucht, die Regenerirung in den Kasten selbst vorzunehmen. Mit Hülfe des Körting'schen Gebläses (s. u.) wird Luft durch den grade ausgeschalteten, d. h. mit neu zu regenerirender Masse gefüllten Behälter gesogen oder gedrückt. — Seit Kurzem soll in England ein grosser Theil des Schwefelwasserstoffs und Kohlensäureanhydrids schon vor dem Eintritt des Gases in die trockenen Reiniger dadurch beseitigt werden, dass man dasselbe

mit Ammoniak wäscht. Dieses letztere wird durch Erhitzung des im Scrubber erhaltenen Ammoniakwassers auf 60° C. gewonnen. Dabei entweichen alle drei in demselben vorherrschend vorhandenen (zum Theil miteinander verbundenen) Bestandtheile: Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Ein diesen entgegengeführter, künstlicher Wasserregen verschluckt fast nur Ammoniak (NH_3), während die anderen beiden entweichen (?). In gleicher Weise kann das nachher mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid wieder gesättigte Wasser für eine neue Benutzung regenerirt werden. — Da das Gas hartnäckig von Wasser begleitet wird, so sind an den Haupt- wie Nebenleitungen, welche dasselbe an den Ort des Verbrauchs führen, Wassersammler (Siphons) mit geeigneten Abflusseinrichtungen angebracht. — Von den Verunreinigungen des permanenten Gases beseitigt der Condensator etwa 0,6 Vol.-Proc., der Scrubber etwa 2,3 Vol.-Proc., die Lamingschen Reiniger 3,5 Vol.-Proc., der etwa vorhandene Kalkreiniger 2,2 Vol.-Proc.

Die Exhaustoren (D) befinden sich gewöhnlich zwischen dem Scrubber und dem Hauptreiniger, sie saugen demnach das Gas aus den Retorten durch die Scrubber und drücken es dann durch die Reiniger in den Behälter. Sie ähneln in ihrer Construction entweder den Wasserpumpen, oder sind (oft) rotirender Art und werden durch Dampfkraft getrieben (Kolben- oder Flügelventilatoren); neuerdings haben besonders in kleineren und mittelgrossen Anstalten Dampfstrahlexhaustoren Eingang gefunden. Dieselben beruhen auf der Eigenschaft des Dampfes, beim Austritt aus einer engen Düsenöffnung in einen erweiterten Raum, flüssige Körper, namentlich elastisch-flüssige, mit sich zu reissen. Sie sind billiger als andere, nützen sich weniger ab, erfordern keine besondere Bedienung, führen aber noch Wasserdampf, der beim Consum Unbequemlichkeiten veranlasst, in das Gas ein.

Das Gas gelangt aus den Reinigern in den Gasbehälter (G), einer grossen Glocke aus Eisenblech (fälschlich „Gasometer" genannt), welche in einem nicht viel weitern, ausgemauerten Bassin mit Wasser schwimmt. Gegengewichte halten die Glocke schwebend, so dass sie durch das Gas, welches sich unter ihr ansammelt, leicht gehoben werden kann. Da in grossen Anstalten die Behälter zur Aufnahme der Glocken ausserordentlich tief sein müssten, so benutzt man dort sog. Teleskopgasometer (G), d. h. Glocken, die sich beim Ausströmen des Gases aus denselben wie ein Teleskop zusammen-, beim Eintreten von Gas aber umgekehrt auseinanderschieben und dabei emporsteigen. Die Verbindungen der einzelnen Ringe (man hat in der Regel deren zwei) sind hydraulisch. — Der Behälter pflegt mindestens um die Hälfte mehr zu fassen, als durchschnittlich in einem Tage verbraucht wird.

Der Exhaustor drückt das Gas in den Behälter, das Gewicht des letzteren befördert es dann weiter an den Ort des Verbrauchs. Da der Betrieb aber niemals ein ganz gleichmässiger ist, so würden alle Unregelmässigkeiten, welche sich durch Druckschwankungen bemerklich machen, in jeder einzelnen Flamme zum Ausdruck kommen. Dies verhindert der Regulator H, ein dem grossen Gasbehälter nachgebildeter kleiner, 0,5 bis 1,0 M. hoher, welcher zwischen

jenem und der Leitung eingeschaltet ist. Die Oeffnung des Rohres, durch welches das Gas unter die Glocke tritt, kann durch ein Ventil (t) mehr oder weniger geschlossen werden. Dies Ventil (t) ist mit der Glocke fest verbunden, so dass ein Niedersinken der letzteren die Eintrittsöffnung und damit den Zufluss des Gases vergrössert, ein Emporsteigen umgekehrt beide verkleinert. Dringen daher plötzlich grosse Mengen von Gas ein, so wird die Glocke gehoben, dadurch aber die Eintrittsöffnung verkleinert und so der vergrösserten Gaszufuhr ein entsprechendes Gegengewicht gesetzt. Lässt umgekehrt der Gaszufluss plötzlich nach, so wird durch das Sinken der Glocke die Austrittsöffnung für das Gas vergrössert und so die durch die Abnahme der Zuflussgeschwindigkeit gefährdete Gleichmässigkeit des Abflusses aufrecht erhalten. — Aehnliche Regulatoren werden auch wohl zum Ausschluss jeder Druckstörung in den einzelnen Consumstätten (Häusern), ja selbst an den einzelnen Brennern angebracht. Man ersetzt dann den Glocken- durch einen Membranregulator. — Vor seinem Fortgange aus der Anstalt wird das Gas noch gemessen (s. S. 101). Die Verschlüsse sind in den meisten Fällen, um luftdicht zu sein, hydraulisch (F, Fig. 24). Durch Emporheben der Glocke p wird die Verbindung zwischen m und q hergestellt, durch Niederlassen derselben unterbrochen.

10) Gewinnung von Leuchtgas aus Holz.

(Nur in beschränktem Umfang betrieben.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Leuchtgas, ähnlich dem aus Steinkohle gewonnenen, nur kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe enthaltend und daher leuchtender als dieses. Es wird in gleicher Weise verwendet. **Nebenproducte.** Essig ($^1/_2$ Proc.), Theer (2 Proc.), Holzkohle (20 Proc.). [Gewinnung der letzteren als Hauptproducte s. S. 75].

Rohstoff. Womöglich harzreiche Hölzer; daher am besten Fichten- (Tannen-) Holz. Man verwendet auch das von Linden und Weiden.

Fabrikation. Dieselbe ist in Wesen und Ausführung der aus Steinkohle ganz analog, nur bedarf das Rohgas keiner Reinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak, sondern allein einer solchen von Kohlensäureanhydrid (durch Kalk). Ferner muss, weil die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Gase (s. S. 76) zunächst kohlenstoffarm und daher wenig leuchtend sind, zur Erhöhung der Leuchtkraft der Kohlenstoff in ihnen angereichert werden. Dies geschieht durch Abspaltung von Wasserstoff mittelst Wärme. Man erhitzt das gebildete Gas unmittelbar bei

seiner Entstehung in den Retorten, beschickt diese deshalb nur bis zu einem Drittel ihres Volums. **Ausbeute:** 50 Kg. in eine Retorte geladenen, vorgewärmten Holzes liefern in $1^1/_2$ Stunden 16 Cm. Gas, bestehend aus 7 Proc. schweren Kohlenwasserstoffen, 15 Proc. Wasserstoff, 11 Proc. Methan, 26 Proc. Kohlensäureanhydrid, 41 Proc. Kohlenoxyd.

Chemische Aufsicht. (s. S. 101 ff.)

b) Gewinnung von Leuchtgas aus anderen Stoffen.

Allgemeines.

Leuchtgas wird aus anderem Rohstoff als Steinkohle (und Holz), da solcher stets theurer ist als diese, nur dargestellt, wenn der Bedarf ein verhältnissmässig kleiner ist und daher Einfachheit des Betriebes gestattet (für einzelne Fabriken, Laboratorien u. dergl.); wenn ein concentrirtes, wenig Raum einnehmendes Gas (z. B. für Eisenbahnwaggons) verlangt wird; oder wenn ein sonstiger Rohstoff (z. B. Suintergas oder bei der Destillation von Knochen gebildetes Gas) grade billig zur Verfügung steht. In den beiden ersten Fällen destillirt (Hirzels Gas) oder verflüchtigt man (Luftgas) meist kohlenwasserstoffhaltige Abfälle aus den Theerindustrien.

Luftgas ist das am bequemsten und leichtesten darstellbare Leuchtgas, erheischt wenig Raum, wenig Bedienung, keine Feuerung; aber auch das theuerste, es kann nicht weit fortgeleitet werden.

Die Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser zur Leuchtgaserzeugung (Wassergas) ist bisher nur versuchsweise ausgeführt. Ausbeute und Leuchtkraft des Wassergases sind grösser als bei dem aus Steinkohlen. Man braucht dasselbe ausser von Kohlensäureanhydrid nicht zu reinigen und der Betrieb lässt sich leicht in jeder Gasanstalt einführen. Aber wegen der Schwierigkeit, den Verlauf der Zersetzung (s. u.) stets regelmässig und gleichmässig zu erhalten, wegen des hohen Verbrauches an Brennstoff und wegen der Leichtigkeit, mit der Wasserstoffgas durch die Röhren diffundirt, ist der Betrieb überall wieder eingestellt.

11) Gewinnung von Leuchtgas aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen.

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas von hoher Leuchtkraft. Es besteht vorzugsweise aus Aethylen, enthält

überhaupt fünfmal soviel Kohlenstoff als das aus Steinkohlen dargestellte, ist daher weniger zum Heizen als zum Leuchten geeignet. Es bedarf keinerlei Reinigung und ist höchst bequem, fast selbstthätig zu gewinnen.

Rohstoff. Oelförmige, kohlenwasserstoffreiche Rückstände und Abfälle von der Theerverarbeitung und Petroleumraffinirung, ferner Schieferöl, mitunter Petroleum selbst.

Fabrikation (besonders von Hirzel und Riedinger eingeführt). Der Rohstoff wird durch ein Uhrwerk, welches jede Stunde aufgezogen werden muss, langsam in rothglühende, liegende, neuerdings auch stehende Retorten, die, um eine grosse Oberfläche darzubieten, mit porösem, feuerfestem Material gefüllt sind, eingespritzt. In einer Stunde werden etwa 6—7 Cm. Gas erzeugt. — In neuerer Zeit hat man der Theerbildung bei dem Processe dadurch erfolgreich entgegengewirkt und die Ausbeute um 30—40 Proc. erhöht, dass man die Vergasung der Oele in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (aus Wasser und Eisen entwickelt) vornimmt.

12) Gewinnung von Leuchtgas mit Zuhülfenahme der Luft (Luftgas).

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas, d. h. hier Luft, welche in der Wärme mit leichten Theerölen oder anderen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen gesättigt und dadurch brennbar und leuchtend gemacht wurde.

Rohstoff. Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe (Gasolin u. A.)

Fabrikation. Von Wasserdampf und Kohlensäure in bekannter Weise befreite Luft wird mittelst eines Uhrwerks durch den Kohlenwasserstoff, welcher von einem Flämmchen fortwährend warm gehalten wird, getrieben und so mit diesem gesättigt.

In der neuen Excelsior-Gasmaschine (von Fogarty, New-) York) lässt man aus einem unterirdischen, mit Gasolin gefüllten und unter erhöhtem Luftdruck stehenden Reservoire so lange Gasolin in die durch ein Gasflämmchen schwach erwärmte, kleine Retorte treten, bis der Gasdruck in dieser gleich dem Druck im Reservoir ist und daher der Zufluss von selbst aufhört. — Der Zu- und Abfluss des Gases aus der Retorte nach den Brennern wird auch selbstthätig und zwar durch den kleinen Behälter, der dasselbe sammelt (eine Gasglocke), regulirt. Diese sinkt nämlich in dem Maasse als Gas

aus ihr ausströmt und verbrannt wird und öffnet unten, an der tiefsten Stelle angekommen, selbst den Hahn, der sie mit der Retorte in Verbindung setzt. Dadurch dringt wieder Gas in die Glocke ein, der Druck in der Retorte wird vermindert, es gelangt daher auch gleichzeitig Gasolin in die letztere. Indem die Glocke nun durch das eintretende Gas wieder gehoben wird, schliesst sie dabei auch wieder den Hahn, d. h. sie unterbricht die Verbindung mit der Resorte, dadurch mittelbar auch den Zufluss vom Reservoir zur Retorte und zwar so lange, bis sie durch Mangel an Gas, nämlich wenn dasselbe verbrannt ist, wieder niedersinkt, den Hahn von neuem öffnet und so die Gasentwickelung wiederum veranlasst.

13) Gewinnung von Leuchtgas aus fettsäurehaltigen Abfällen (Suinter).

Erzeugnisse und Verwendung. Dem aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen bereiteten Leuchtgase ähnliches, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas (Suintergas).

Rohstoff. Eine schieferartige, mit dem Messer leicht schneidbare Masse, bestehend aus den getrockneten Kalkseifen (Suinter), welche aus den letzten fettsäurehaltigen Laugen der Schafwollewaschwässer (wenn mit Seife gewaschen wurde) oder aus den Abfallflüssigkeiten der Tuchfabriken (Walkwässer) durch Fällung mit Kalkmilch gewonnen werden. Die Suinter in der Gegend von Aachen enthalten etwa: 66 Proc. Fettsäure, 21 Proc. Kalk, Eisenoxyd und Wasser, 6—16 Proc. Haare, Schmutz und Farbstoff. Sie werden zu 9 M. für 50 Kg. an Gasfabriken verkauft.

Die Zersetzung solcher Abfallwässer ist, weil dieselben sonst nach einiger Zeit schädliche Gase entwickeln, aus Gesundheitsrücksichten gesetzlich vorgeschrieben. Bislang geschah dieselbe meistens in unöconomischer Weise durch Schwefelsäure. Das schmutzige, dabei sich abscheidende Stearin konnte nur durch Destillation in dazu besonders angelegten Fabriken gereinigt werden. — Gegenwärtig ist das billigere Verfahren, die Fällung mit Kalkmilch, im Begriff, sich einzuführen.

Fabrikation. Gleicht dem Wesen nach der aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen. — Mitunter werden die Suinter auch mit Steinkohle gemischt destillirt. Man gewinnt dann ein besonders reines Rohgas, weil der Kalk der Suinter zugleich den Schwefel des Schwefelwasserstoffs aus den Steinkohlen bindet. — Ausbeute. Eine Spinnerei kann um die Hälfte mehr Suinter bezhgw. Gas gewinnen als sie zu ihrer Beleuchtung bedarf.

14) Leuchtgasgewinnung aus Wasser.

(Wasserstoff, Wassergas.)

[Nicht im Betrieb.]

Erzeugnisse und Verwendung. Wasserstoffgas, welches mit dampfförmigen Kohlenwasserstoffen gesättigt ist oder beim Ausströmen aus den Brennern feste Körper (z. B. Platincylinder) glühend und dadurch leuchtend macht. Bei letzterem Verfahren wird ein so helles und reines Licht (Gillard's Platingas) erhalten, dass man es ohne Glascylinder, wodurch wegen der Lichtabsorption des Glases 22 Proc. erspart werden, eine Zeit lang in der Silberwaarenfabrik von Christoffle & Co., in der zur Schonung des Silbers sehr reines, von Schwefelwasserstoff freies Gas erforderlich ist, gebrannt hat.

Rohstoff. 1) Holzkohle oder Koks, 2) Wasserdampf und erforderlichenfalls 3) bituminöse Stoffe, wie Boghead-, Schieferkohle, Schieferöl und A., welche kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe liefern.

Fabrikation. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohlen oder Koks wird in Retorten zunächst Wasserstoffgas, welches ja die grösste Verbrennungswärme besitzt, erzeugt, [vielleicht: 1) $C + H_2O = H_2 + CO$; bei höherer Temperatur 2) $CO + H_2O = H_2 + CO_2$]. Dies wird dann, nachdem es durch Kalk oder öconomischer, um Mononatriumcarbonat als Nebenproduct zu gewinnen, durch Aetznatron von Kohlensäure gereinigt war, entweder dadurch leuchtend gemacht, dass man es mit kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen sättigt (carburirt) oder dass man durch dasselbe bei seinem Austritt aus den Brennern feste Körper, in der Regel Platincylinder, zum Erglühen bringen lässt (Gillard's Platingas).

Ein Gasofen mit 6 Retorten verzehrte (Wagner) in 24 Stunden 400 Kg. Holzkohlen, 6 Hektoliter Steinkohlen zum Heizen, 1231 Kg. Schieferöl zur Carburirung und lieferte 24000—28600 Hektol. Leuchtgas. Später verfuhr man öconomischer, ersparte den Dampfkessel dadurch, dass man ein geeignetes, Wasser abgebendes Hydroxyd (Natrium-, Calcium-, Bariumhydroxyd) mit Anthracit auf Rothgluth erhitzte; z. B. $C + Ca(OH)_2 + H_2O = CO.O_2.Ca + 2H_2$. Nach etwa 15 Minuten wurde durch Leiten von Dampf über die erhitzte Masse der Kalk regenerirt. Erst nach 3 Wochen war Anthracitnachgabe erforderlich. — Schäffer & Walcker vereinigten die Wasserstofferzeugung und Carburirung, indem sie Wasserdampf in

8*

mit Schieferkohle oder dergl. gefüllte und auf Rothgluth erhitzte Retorten leiteten.

Anhang. Fabrikation von Sauerstoff.

Erzeugnisse und Verwendung. Sauerstoff. — Derselbe wird 1) anstatt des mit Stickstoff verdünnten (atmosphärische Luft) zur Erzielung der höchsten Wärme- und Lichteffecte benutzt. [Verbrennung von Wasserstoff unter Zuströmen von Sauerstoff: Knallgasgebläse, z. B. in der Platinindustrie angewendet; Drummond'sches Licht; Verbrennung von Leuchtgas im Sauerstoffstrom, wobei man die beiden Gase aus getrennten, aber durch ein und denselben Hahn regulirbaren Zuflussröhren in den Brenner führt.] Auch für metallurgische Zwecke ist die Anwendung reinen Sauerstoffgases (zur Verbrennung von Kohlenstoff) in Aussicht genommen.

Eine billige Darstellung von Sauerstoff würde eine bessere Ausbeutung alles in der Technik verwandten Kohlenstoffs und Wasserstoffs gestatten, die seither angewandten Methoden liefern aber noch ein zu theures Product, auch erfordert die Verwendungsart des Sauerstoffs (doppelte Leitung und complicirte Regulirvorrichtung beim Gebrauche für Gasverbrennung) meist zu kostspielige Anlagen.

2) Nur wenig Sauerstoff wird zur Fabrikation von Ozon verwandt.

Statistik. In Wien kosten 10 Cm. Sauerstoff etwa 23 M.; in New-York werden täglich 850 Cm. producirt und in eisernen Cylindern unter einem Druck von 20—30 Atmosphären comprimirt.

Fabrikation. 1) Das *Verfahren von Tessié du Motay* gründet sich auf das Verhalten des Mangansuperoxyds und Alkalihydroxyds, unter geeigneten Bedingungen der Atmosphäre Sauerstoff zu entziehen und diesen nachher beim Glühen im Dampfstrome wieder abzugeben. Wird Mangansuperoxyd nämlich mit Natriumhydroxyd unter Luftzutritt erhitzt, so nimmt es Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Natriummanganat auf: $MnO_2 + 2NaOH + O = MnO_2(ONa)_2 + H_2O$. Mit Wasserdampf zerlegt sich das Manganat rückwärts wieder in Mangansesquioxyd, Natriumhydroxyd und freien Sauerstoff, der auf diese Weise gewonnen wird: $2MnO_2(ONa)_2 + 2H_2O = 3O + Mn_2O_3 + 4NaOH$. Das Sesquioxyd liefert, mit Natriumhydroxyd bei Luftzutritt geglüht, gerade wie das ursprünglich angewandte Superoxyd wieder Manganat: $Mn_2O_3 + 4NaOH + O_3 = 2MnO_2(ONa)_2 + 2H_2O$. Der Process kann daher beliebig oft wiederholt werden.

Das Verfahren wird in Comines bei Lille, Pantin bei Paris, Brüssel, Wien und Newyork ausgeführt. Ausbeute: 90 Proc. — In Comines werden in 5 Retorten mit 600 Kg. Kohle täglich 14 Cm. Sauerstoff erzeugt. Zunächst trocknet man Braunstein (1 Mol) und Aetznatron (2 Mol.) unter Zusatz von Kupferoxyd ($^1/_5$ Mol.) ein, um das Schmelzen zu hindern und die Masse porös zu halten, erhitzt darauf dieselbe in horizontalen, gusseisernen Retorten (zu 300—400 Kg.), die durch einen der Axe parallelen Rost in 2 ungleiche Abtheilungen geschieden sind, auf 450° C. Durch ein Siebrohr wird die durch Leitung über Kalk von Kohlensäure befreite Luft 300° C. warm von oben in die Retorten eingeblasen (für 1 Vol. erforderlichen Sauerstoffs 10 Vol. Luft). Ein Hahn oder eine selbstthätige Umschaltung unterbricht nach etwa 5 Minuten den Eintritt der Luft und führt Wasserdampf mit einem Druck von $^2/_3$ Atmosphären ein. Dadurch vollzieht sich die zweite Phase, die Abscheidung des Sauerstoffs, der in Condensatoren durch einen feinen Regen kalten Wassers von Dampf befreit wird und in den Gasbehälter gelangt. So wird alle 5 Minuten umgeschaltet, bis nach circa 6 Stunden die fortschreitende Abnahme der Sauerstoffentwickelung eine längere Regeneration (1 Stunde lang) erheischt. — Die Ausbeute wird durch Pyrogallol controlirt.

2) Die (weniger ergiebige) *Methode von Mallet* beruht darauf, dass Wasser aus der atmosphärischen Luft mehr Sauerstoff als Stickstoff löst. — Der Absorptionscoëfficient des Stickstoffs ist 0,025, der des Sauerstoffs 0,046. Mit dem Volumverhältniss der beiden Gase in der Atmosphäre multiplicirt, ergiebt dies für Stickstoff 0,0197, für Sauerstoff 0,0097. Presst man anhaltend Luft durch eine gegebene Wassermenge und gewinnt dann das von dem Wasser absorbirte Gasgemenge, indem man nun umgekehrt die Luft über dem Wasser verdünnt, so hat das austretende Gemenge schon das Verhältniss 0,525 Stickstoff und 0,475 Sauerstoff. Durch (in der Regel) fünfmalige Wiederholung erzielt man das Verhältniss von 0,15 Stickstoff und 0,85 Sauerstoff, durch achtmalige reichert man den Sauerstoffgehalt auf 97 Proc. an.

In den ersten von einer Reihe starker, eiserner Wasserbehälter, die durch Saug- und Druckpumpen mit einander in Verbindung stehen, wird mit einem Druck von 5 Atmosphären Luft eingepresst und darauf der Stickstoff und die überschüssige Luft durch Oeffnen eines Hahnes entfernt. Die absorbirte Luft nimmt man alsdann mittelst einer Saugpumpe aus diesem Gefässe wieder fort, presst sie in das zweite, in dem eine weitere Sauerstoffanreicherung erzielt wird, darauf in das dritte und so fort. Bei Anwendung von 4 Gefässen dauert eine Operation 5 Minuten. — Fasst das erste 10, das letzte 5 Cm., so werden in 24 Stunden 168 Cm. Sauerstoff von 75 Proc. gewonnen.

III. Trockene Destillation thierischer Stoffe.

A. Destillation stickstoffreicher thierischer Abfälle.

1) Fabrikation von gelbem Blutlaugensalz.

Fortschritte in der Fabrikation von blauen Farbstoffen (Ultramarin, Anilin, Indigo), welche das Berliner Blau, zu dessen Darstellung Blutlaugensalz fast ausschliesslich gewonnen wird, verdrängen, und gesteigerte Nachfrage nach dem wichtigsten Rohstoff, den stickstoffreichen Abfällen durch die Landwirthschaft, haben die Industrie eingeschränkt.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Gelbes Blutlaugensalz, Blausalz, Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium ($K_4 Fe Cy_6$, $3 H_2O$) kommt in langen, blassgelb gefärbten Krystallstöcken in den Handel. Es wird (am ausgedehntesten) zur Darstellung von Berlinerblau als Deck- und Zeugfarbe, zur Fabrikation von Cyankalium (Kaliumcyanid), zu der von rothem Blutlaugensalz, ferner zur oberflächlichen Verstählung, zur Darstellung einiger Sorten von Schiess- und Sprengpulver (s. d.) u. A. verwandt. — [Gelbes Blutlaugensalz wird auch bei der Fabrikation von Pottasche aus Kaliumchlorid (s. d.) als Nebenproduct gewonnen. Bei der Sodafabrikation ist die Abscheidung der entsprechenden Natriumverbindung wegen deren Leichtlöslichkeit unmöglich.] **Nebenproducte.** Ammonsulfat und Laugerückstand, die „Schwärze“, mit 6 Proc. Kalium. Beide werden zum Düngen verwandt.

Rohstoff. 1) Stickstoffreiche Abfälle der organisisirten Natur: Horn, Leder, Wolle, Klauen, Hufe, Haare, Häute mit durchschnittlich 16 Proc. Stickstoff. Wollschweiss mit 1—2 Proc. Kaliumcyanid, ungefähr 40 Proc. Kaliumcar-

bonat, 50 Proc. Kohlenwasserstoffen ist wegen der bei Anwendung desselben ermöglichten Ersparniss an Kaliumcarbonat und Heizstoff besonders empfehlenswerth. — Früher wurde ausschliesslich Blut verwandt (daher der Name). 2) Möglichst reine Pottasche. Sie muss namentlich frei von Kaliumsulfat sein, weil a) bevor dieses in Kaliumsulfid (s. unten) zersetzt ist, alles Kaliumcyanid zerstört wird, weil b) Kaliumsulfid die Gefässe sehr angreift (durch dieselben hindurchschwitzt), weil es c) leichtflüchtig ist, daher Alkaliverluste bedingt und d) in der ausgeschöpften Schmelze pyrophorisch wirkt, wodurch leicht Verbrennung von Cyan herbeigeführt wird. — 3) Eisen in Gestalt von Eisenfeile oder von Spatheisenstein.

Fabrikation *). **Uebersicht.** Die stickstoffreichen Stoffe werden 1), um den Stickstoff in ihnen anzureichern und den Schwefel grösstentheils zu entfernen, verkohlt, mitunter nur scharf getrocknet. [Dabei gewinnt man häufig das sich entwickelnde Ammoniak durch Aufnahme in Schwefelsäure als Sulfat.] Die Thierkohle wird darauf 2) mit Pottasche bei hoher Temperatur und Luftabschluss (damit kein Cyanat entstehe) in Reaction gesetzt. Man fügt dem Satze 8 bis 10 Proc. Eisen zu, weil solches stets an der Umsetzung theilnimmt und sonst dem eisernen Reactionsgefäss entzogen werden würde. [Dadurch sind statt zehn bis zwölf (wie früher) Tausende von Schmelzungen in einem Gefässe möglich.] Es entsteht zunächst vorwiegend Kaliumcyanid. Das vorhandene Eisen bewirkt einmal Zersetzung von Kaliumrhodanid, welches sich stets bei Gegenwart des aus den organischen Abfällen herrührenden Schwefels bildet ($KSCy + Fe = KCy + FeS$), ferner Reduction des etwa aus der Pottasche stammenden Kaliumsulfats zu Kaliumsulfid unter gleichzeitiger Bildung von Eisensulfür. — Die gewonnene Masse wird 3) ausgelaugt. Dabei setzt sich das Kaliumcyanid mit dem gebildeten Eisensulfür oder noch zugesetzten Eisenverbindungen in Kaliumeisencyanür und Kaliumsulfid um ($6\,KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S$). Das erstere wird durch Concentration und Krystallisation der Lauge gewonnen.

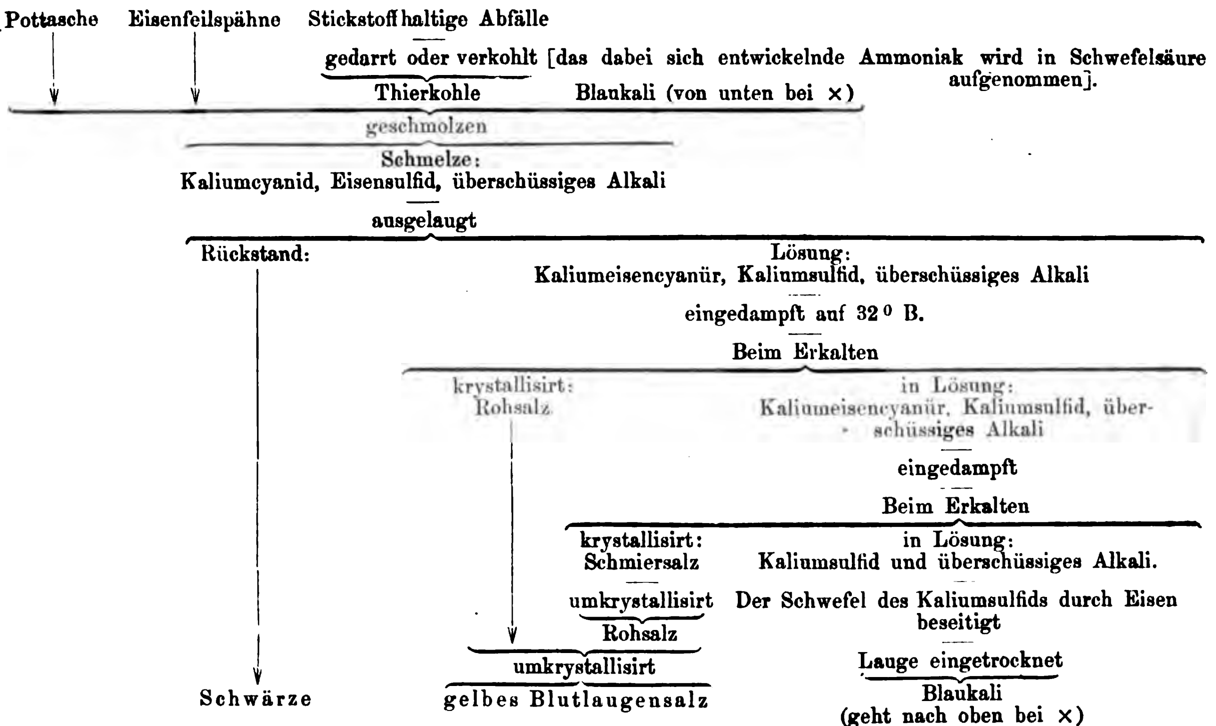
*) Ausführlich in Hoffmann's Bericht über die Fortschritte der chemischen Industrie.

Ausbeute: 8—16 Proc. von der Menge der angewandten stickstoffhaltigen Substanzen. Man kann statt des theuren Kaliumsalzes das billigere Natriumsalz nicht verwenden, weil das Natriumeisencyanür viel leichter löslich und daher schwieriger abzuscheiden ist, weil es viermal so viel Wasser enthält und leicht verwittert.

Ausführung. Früher wurde der Schmelzprocess zum möglichsten Fernhalten der Luft in birnförmigen, gusseisernen Kesseln vorgenommen, welche, um das stets dabei leidende (s. oben) Gefäss drehen und so längere Zeit verwenden zu können, schräg in der sie umspülenden Feuerung lagen. Jetzt arbeitet man meistens in Pfannen, welche die Sohle eines Flammofens bilden und schneidet den Zutritt von Sauerstoff zur schmelzenden Masse durch Verengung und Vertiefung der Feuerung (die Luft muss dann dicke Schichten von Brennstoff passiren) oder Verwendung von Generatorgasen ab. — Man bringt die Pottasche (125—150 Th. auf 100 Th. Thierkohle oder gleiche Theile von beiden) zur Rothgluth und trägt, um die Temperatur nicht herabzustimmen, vorgewärmte Abfälle in dieselbe ein, hält die Temperatur hoch, die Masse dünnflüssig und rührt um. Innerhalb 24 Stunden werden etwa 6 Schmelzen zu 100—250 Kg. gemacht. Die schwarzgraue Masse schöpft man mit eisernen Löffeln in eiserne Schalen und behandelt sie dann bei 60—80° C. zwölf bis vierundzwanzig Stunden lang, häufig noch unter Zusatz von Eisencarbonat (aus $FeCl_2 + CO . O_2Ca$) mit so viel Wasser, dass die Lauge (Blutlauge, Rohlauge) stark verdünnt ist (20—25° B.). Sie wird dann auf 32° B. eingedampft, worauf man beim Erkalten in einer ersten Krystallisation das „Rohsalz" gewinnt. Die davon fallende Mutterlauge liefert bei 40° B. „Schmiersalz". Dieses wird für sich umkrystallisirt, dadurch wieder „Rohsalz" gewonnen, welches man zusammen mit der Hauptmenge aus einer Lauge von 32° B. zur Abscheidung des Productes langsam (in 10—12 Tagen) krystallisiren lässt. Die letzte Lauge giebt, nachdem vorher der Schwefel der vorhandenen Schwefelverbindung als Eisensulfid ausgefällt ist, eingedampft das „Blaukali", welches, um namentlich das in ihm noch vorhandene Alkali zu verwerthen, beim nächsten Schmelzprocesse (auf 1 Theil Pottasche 2 Theile Blaukali) zugesetzt wird. Nur weil sich mit der Zeit im Blaukali sehr viel Kieselsäure ansammelt, muss es mitunter beseitigt werden. — Der Laugerückstand, die „Schwärze", beträgt ein Viertel bis ein Fünftel der Schmelze. Die abfallenden Laugen werden zum Auslaugen neuer Mengen von Schmelze verwandt (siehe nebenstehende Tabelle).

Chemische Aufsicht. Product. Der Gehalt an Kaliumeisencyanür im Blutlaugensalz wird dadurch bestimmt, dass man die mit Salzsäure versetzte Lösung mit Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) bis zum Bleiben der rothen Färbung titrirt. [Die freigemachte Eisencyanürwasserstoffsäure wird in Eisencyanidwasserstoffsäure übergeführt.]

Uebersicht der Fabrikation.



Der Gehalt an fremden Bestandtheilen (Schwefelsäure u. A.) wird in bekannter Weise ermittelt. **Fabrikation:** wie das Product. Nur muss, um die Beeinflussung fremder Bestandtheile auszuschliessen, vor der Titrirung die Eisencyanürwasserstoffsäure erst als Berlinerblau gefällt und dadurch abgeschieden, dann wieder mit Alkali verbunden werden.

Vorschläge zur anderweitigen Darstellung von Blutlaugensalz. [Dieselben sind durch die Weitläufigkeit und Kostspieligkeit des allgemein angewandten Verfahrens, bei dem viel Kalium und Stickstoff verloren geht (nur 20 bis 25 Proc. des letzteren werden gewonnen), hervorgerufen.]

1) Gewinnung aus Schlempekohle und aus Gaswasser. In letzterem findet sich fast alles Cyan als Ammonrhodanid, welches technisch unbequem in eine Cyanverbindung überzuführen ist. Die Ausbeutung des bei der Steinkohlengasbereitung gebildeten Cyans wird erst möglich, wenn die Bildung jener Verbindung überhaupt vermieden wird. Dies ist dadurch zu erreichen, dass, wie neuerdings in England (s. Leuchtgasgewinnung), der die Bildung von Rhodan veranlassende Schwefelwasserstoff gleich beim Austritt des Gases aus den Retorten, bevor er auf das Ammoncyanid einwirken kann, auf nassem Wege beseitigt wird. Man fällt dann aus der Ammoncyanidlösung sofort durch Zusatz eines Eisensalzes Ammoneisencyanür. 2) Fleck's Vorschlag, statt der Thierstoffe Ammonsalze in die schmelzende Pottasche einzutragen, hat keinen Anklang gefunden. 3) Das Verfahren von Gélis schafft nur eine geeignete Quelle von Rhodan (wie sie das Gaswasser bietet): durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammonhydrosulfid wird Ammonschwefelkohlenstoff erhalten. Bei 100° C. mit Kaliumsulfid in Berührung gebracht, bildet diese Verbindung Kaliumrhodanid, Ammonhydrosulfid und Schwefelwasserstoff: $2\,CS_2 . S(NH_4)_2 + K_2S = 2\,CNSK + 2\,SHNH_4 + 3\,H_2S$. Ammonhydrosulfid und Schwefelwasserstoff destilliren ab, werden verdichtet, mit Ammoniak zusammengebracht und als Ammonhydrosulfid von neuem verwandt. Das Kaliumrhodanid setzt man mit Eisen bei Rothgluth zunächst in Kaliumcyanür und Eisensulfür um ($CySK + Fe = KCy + FeS$) und gewinnt daraus beim Auslaugen wie beim gewöhnlichen Verfahren Blutlaugensalz. — 4) Ebensowenig Eingang hat die Gewinnung von Cyan mit Hülfe des Stickstoffs der Atmosphäre durch Bindung des Cyans an Barium (s. Ammoniak) gefunden.

2) Fabrikation von rothem Blutlaugensalz.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Rothes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid $K_6Fe_2Cy_{12}$ kommt in Gestalt blassroth gefärbter Krystalle in den Handel. Es wird

(in weit geringerem Umfange als das gelbe Blutlaugensalz) zum Blaufärben in der Kattundruckerei, als Aetz- (Reductions-) mittel zur Hervorbringung weisser Muster auf mit Indigo gefärbtem Zeuge, zur Nuancirung von Blauholz- und Rothholzfarben, in der Anilinfarbenfabrikation u. A. verwandt. **Nebenproduct.** Kaliumchlorid (s. d.).

Rohstoff. Gelbes Blutlaugensalz und Oxydationsmittel, meist Chlor.

Fabrikation. Uebersicht. Gelbes Salz wird in der Regel mittelst Chlor oxydirt: $2K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2KCl + K_6Fe_2Cy_{12}$. Nach Schönbein oxydirt man durch Bleisuperoxyd.

Ausführung. Eine dünne Lösung (12 ⁰ B.) des gelben Blutlaugensalzes wird mit Chlor (s. d.) so lange behandelt, bis kein Kaliumeisencyanür mehr vorhanden ist, bis also mit einer Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau gefärbt werden. Einen Ueberschuss muss man sorgfältig vermeiden, weil sonst weitere Zersetzung erfolgt. Die Lauge wird auf 27 ⁰ B. eingedampft, worauf das Salz beim Erkalten krystallisirt. Aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem Eindampfen Kaliumchlorid aus.

Wenzel entwickelt das Chlor aus Kaliumpyrochromat und Salzsäure und gewinnt dabei gleichzeitig Chromoxyd. — Rhien verwendet Chlorkalk in salzsaurer Lösung, will dadurch das Auswaschen eines Niederschlages vermeiden, die Ausführung bei gewöhnlicher Temperatur ermöglichen und eine bessere Ausbeute erzielen.

Chemische Aufsicht. Product. Die Bestimmung des Gehaltes an Kaliumeisencyanid wird auf die des gelben Salzes zurückgeführt. Man verwandelt das zu untersuchende Kaliumeisencyanid durch Behandlung mit Eisenvitriollösung und überschüssigem Alkali oder ein anderes Reductionsmittel in Kaliumeisencyanür und bestimmt dieses wie S. 122.

3) Fabrikation von Cyankalium.

Erzeugnisse und Verwendung. Cyankalium, Kaliumcyanid (KCy) kommt als weisses Pulver oder (häufig) geschmolzen in Stangenform mit einem wechselnden Gehalt an Cyanat und Natriumcyanid und -cyanat in den Handel. — Häufig wird absichtlich Kaliumnatriumcyanid (Cyansalz) dargestellt, weil dieses bei niedrigerer Temperatur entsteht und an der Luft weniger zersetzlich ist. Es wird 1) zum galvanischen Versilbern und Vergolden, 2) als Reductionsmittel in der Metallurgie, 3) in der Photographie, 4) in

neuester Zeit zur Darstellung einiger organischer Farbstoffe u. a. verwandt.

Rohstoff. Gelbes Blutlaugensalz und Pottasche bezhgw. Kaliumchlorid oder Soda.

Fabrikation. Uebersicht. Da sich das in der rohen Schmelze bei der Darstellung des gelben Blutlaugensalzes (s. o.) vorhandene Kaliumcyanid wegen seiner Leichtlöslichkeit und der Gegenwart der fremden Verbindungen nicht herausheben lässt, muss es aus dem Kaliumeisencyanür rückwärts dargestellt werden. Dies geschieht entweder (selten) in roher Weise durch blosses Erhitzen desselben im Tiegel, bis kein Stickstoff mehr entweicht, $K_4FeCy_6 = 4KCy + FeC_2 + 2N$, (dabei geht ein Drittel des Cyans verloren); oder (allgemein, Liebig) durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Pottasche: $K_4FeCy_6 + CO.(OK)_2 = 6KCy + Fe + CO_2$; dabei wird stets etwas Kaliumcyanat gebildet. Ausbeute 80 Proc.

Ausführung. Das entwässerte Blutlaugensalz wird mit einem Viertel oder der Hälfte seines Gewichtes Pottasche zu einer dünnflüssigen Masse verschmolzen. Man setzt, um dies leichter zu erreichen, mitunter Chlorkalium oder Soda zu. Das Eisen scheidet sich dann unten im Tiegel ab. Die Schmelze kann abgegossen werden. Mitunter wird überhaupt statt Pottasche die billigere Soda verwandt; dann bildet sich nebenbei Natriumcyanid und etwas Natriumcyanat, welche für die meisten Verwendungen unschädlich sind.

Chemische Aufsicht. Product. Das Verfahren zur Prüfung auf den Gehalt an Kalium- bezhgw. Natriumcyanid beruht (Liebig) darauf, dass eine stark alkalische Alkalicyanidlösung mit Silbernitrat versetzt, so lange nicht gefällt wird, als sich noch leichtlösliches Alkalisilbercyanid bildet, d. h. so lange noch auf ein Molekül Silbercyanid ein Molekül Alkalicyanid vorhanden ist. Man titrirt daher die Lösung des zu untersuchenden Salzes mit Silbernitrat, bis eine Trübung entsteht.

B) Destillation der Knochen.

Fabrikation von Knochenkohle.

Erzeugnisse und Verwendung. Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium kommt meistens in Gestalt grösserer oder kleinerer 3—10 Mm. langer, mattschwarzer Stückchen (gekörnt), selten in Pulverform in den Handel. Zusammen-

setzung: 10 Proc. Kohlenstoff, 84 Proc. Calciumphosphat, 6 Proc. Calciumcarbonat, durchschnittlich 8 Proc. (bis zu 10 Proc.) Wasser (und Kohlensäureanhydrid). Sie kommt bisweilen verfälscht mit erschöpfter, abgenutzter Thierkohle oder mit Thierkohle, wie sie in der Blutlaugensalzfabrikation verwandt wird, ferner mit Holzkohlenstaub, mit Eisenfeile, mit blauschwarzen Schieferarten vor. In weit höherem Maasse als vegetabilische Kohle besitzt sie die Eigenschaft, Luftarten in sich zu verdichten [darauf beruht auch ihr Gehalt an Kohlensäureanhydrid], organische (namentlich Farbstoffe) wie unorganische Verbindungen, besonders Kalk und Alkalisalze, aus Lösungen in sich aufzunehmen und daraus abzuscheiden. Durch Sättigung mit einer Substanz verliert sie nicht an Empfänglichkeit für eine andere. Diese Eigenschaften der Knochenkohle werden in ausgedehntem Maasse in der Zucker-, Paraffin-, Glycerin- und vielen anderen Industrien verwerthet. Sie hat ihrerzeit in der Rübenzuckerfabrikation einen Aufschwung dadurch hervorgebracht, dass man zuerst durch ihre Anwendung die die Krystallisation des Zuckersaftes und damit die Abscheidung des Zuckers verhindernden Bestandtheile beseitigen konnte. — Der Vorzug der Knochenkohle zum Entfärben, Entsalzen u. s. w. gegenüber der Holzkohle gründet sich darauf, dass erstere eine grössere Oberfläche darbietet. Die Knochenkohle stellt ein Labyrinth von zahlreichen, höchst feinen, aus Knochenerde bestehenden, mit Kohlenstoff ausgekleideten Canälen dar. Ein Cm. besitzt (statt wie in Würfelform 6 Qm.) 1000 Qm. Oberfläche. Erfahrungsmässig ist die entfärbende Kraft der Knochenkohle proportional ihrem Gehalte an Kohlenstoff. Zerstört man ihr aus den Calciumsalzen bestehendes Skelett durch Pulverisirung oder durch Ausziehen der Calciumsalze mittelst Salzsäure, so wird die Wirkungsfähigkeit erheblich beeinträchtigt. [Eine Reinigung der Knochenkohle mittelst Salzsäure ist jedoch erforderlich, wenn saure Flüssigkeiten mit ihr behandelt werden sollen.] Die mehrfach beobachteten chemischen (Salze zersetzenden) Wirkungen lassen sich nur auf chemisch wirksame Bestandtheile der Kochenkohle (Calciumverbindungen, verdichtetes Kohlensäureanhydrid) zurückführen. Nach Versuchen von Fr. Mayer, welcher fand, dass im Wasserstoffstrom erhitzte und dadurch von Kohlensäureanhydrid befreite Kohle ihr

Entkalkungsvermögen grösstentheils eingebüsst hatte, rührt **das letztere** von dem Kohlensäuregehalt der Knochenkohle her.

Knochenkohle wird auch zur Schuhwichsefabrikation und im erschöpften Zustande zur Superphosphatfabrikation benutzt.

Versuche, sie durch billigere Stoffe zu ersetzen (z. B. durch bituminösen Schiefer, Kelp, mit Leim getränkte, darauf getrocknete und geglühte Knochenasche u. A.) haben sich noch nicht allgemein bewährt.

Nebenproducte. 1) Knochenmehl; mitunter auch 2) Ammonsulfat, beide als Düngstoff verwandt; 3) Fett, geht in die Seifenfabrikation; 4) sog. stinkendes Thieröl (Franzosenöl) wird in den Apotheken (wenig) als Schmiermittel beim Vieh, auch wohl zum Verjagen von Ungeziefer verkauft.

Rohstoff. Möglichst fettfreie, harte Knochen. — Die Knochen enthalten durchschnittlich 54—56 Proc. Calciumphosphat, 12—13 Proc. Calciumcarbonat, 1—2 Proc. Magnesiumphosphat, 0,5—1,0 Proc. in Wasser lösliche Salze, 28—30 Proc. Knorpelsubstanz, 0,8—3 Proc. Fett.

Fabrikation. Uebersicht. 1) (Chemischer Theil.) Die organischen Bestandtheile (Fett und Knorpelsubstanz) werden aus den Knochen unter Zurücklassung von möglichst viel unverbundenem Kohlenstoff entfernt, darauf wird 2) (mechanischer Theil) das Product gekörnt. — Man beseitigt das Fett, um es gleichzeitig zu gewinnen, durch Kochen der Knochen mit Wasser, die Knorpelsubstanz durch trockene Destillation, wobei fein vertheilter Kohlenstoff zurückbleibt.

Die Knochen werden, wenn nöthig, in fettarme (harte) und fettreiche (weniger harte) sortirt, die letzteren durch Kochen mit Wasser, versuchsweise auch durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfettet (Ausbeute 6 Proc. Fett), dann, um sie für die Zerkleinerung zugänglich (mürbe) zu machen, mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dies letztere aber nicht zu lange, um den Knochen keinen Leim und damit zuviel Kohlenstoff zu entziehen. Die fettreichen liefern nie eine so kohlenstoffreiche Kohle wie die fettarmen. Sie werden dann gedarrt, mit den fettarmen Knochen zerkleinert und durch Cylindersiebe in Körner verschiedener Grösse geschieden. Das dabei abfallende Mehl verwendet man für Düngungszwecke, indem es entweder als Knochenmehl oder nach weiterer Behandlung mit Schwefelsäure (s. Superphosphatfabrikation) als Knochenmehlsuperphosphat in den Handel gebracht wird. Die gekörnten Knochen werden (unter gesonderter Behandlung einer jeden Sorte) der trockenen Destillation unterworfen, wobei man die sich entwickelnden Dämpfe entweder zu Theer und Ammoncarbonat sich verdichten lässt, oder — und zwar zu Gunsten der Knochenkohlenqualität — auf die Gewinnung dieser Nebenproducte verzichtet, indem man die theerartigen Dämpfe aus den Fugen der

Destillationsgefässe entweichen und verbrennen lässt, in diesem Falle also nur ihre Heizkraft verwerthet. Das Zerkleinern und Sortiren geschah früher weniger vortheilhaft nach der Verkohlung. Die Kohle wird zuletzt durch Siebe vom anhaftenden Staub getrennt. In frisch geglühtem Zustande zieht sie aus der Luft schnell Wasser an und zwar so begierig, dass sie sich dabei oft in gefährlicher Weise erhitzt. Ausbeute: 55—60 Proc.

Ausführung. Das Kochen der Knochen geschieht, nachdem dieselben gröblich zerkleinert sind, mittelst directen Dampfes, das Fett sammelt sich auf der Oberfläche des Wassers und wird abgeschöpft; das Dämpfen vollzieht man in hohen Fässern mit schwach gespanntem Dampf. Auch hierbei wird noch ein wenig Fett gewonnen. — Zerkleinert werden die Knochen durch Walzen, sortirt durch Cylindersiebe. — Will man bei der Destillation die flüchtigen Producte nicht gewinnen, so verfährt man entweder a) (älterer Betrieb, mit Unterbrechung) so: die Knochen werden in flache, ungefähr 80 Cm. hohe, 40 Cm. weite, eiserne Töpfe gefüllt, diese zu einer Säule zusammengesetzt, die Fugen mit Lehm verkittet und eine grosse Anzahl solcher Säulen in einen Flammofen eingestellt. Die bei der Destillation entwickelten Gase durchdringen die Verbindungsstellen und unterstützen die Heizung. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist der Process beendet. — Oder b) (neuerer, continuirlicher Betrieb) die Destillation findet in vertikalen, eisernen, von Feuer umspielten Retorten statt. Alle Stunden wird unten fertiges Product in die untergestellte Dämpftrommel gezogen, oben durch die mittelst Theerverschluss dicht verschliessbare Oeffnung frisches Material nachgefüllt. Die Dämpfe und Gase entweichen unbenutzt. Bei beiden Verfahren besteht das Princip der Ofenconstruction darin, die Verbrennung der Gase so vollständig zu machen, dass keinerlei üble Gerüche die Umgebung belästigen. — Bei der Gewinnung des Theers und Ammoniaks arbeitet man in liegenden oder stehenden, häufig auch in hängenden Retorten (ähnlich denen bei der Holzdestillation), hebt in letzterem Falle die Cylinder nach Vollendung der Operation aus dem Ofen heraus und ersetzt sie durch frisch gefüllte. Man braucht die Gefässe dann erst nach vollständiger Erkaltung, wenn also keine Gefahr der Entzündung mehr vorhanden, zu öffnen, im anderen Falle wird die Knochenkohle mit möglichst wenig Wasser gelöscht. Die entwickelten Gase passiren vor ihrem Eintritt in die Esse lange Röhrenleitungen, in denen das Ammoncarbonat von Schwefelsäure absorbirt wird. Man verwendet diese zu einem kleinen Theile mit Ammoniak gesättigte Schwefelsäure später einfach zum Aufschliessen der Phosphate (Superphosphatfabrikation). Die letzteren werden dadurch mit Ammoniak versehen. So ist ein Drittel des Stickstoffs der Knochen (7—8 Proc. Ammonsulfat) ohne Schädigung der Kohle gewinnbar.

Sebor hat in neuerer Zeit einen Ofen construirt, der neben der Ammongewinnung auch eine solche der Kohlenwasserstoffe zur Verwendung als Leuchtgas gestattet. (Bewährt.)

Wiederbelebung (Regenerirung). [Dieser Betrieb ist in grösster Ausdehnung mit der Zuckerfabrikation und -Raffi-

nirung verbunden]. Die durch längeren Gebrauch erschöpfte Kraft der Knochenkohle kann durch Beseitigung der in ihr niedergeschlagenen Stoffe mittelst Gährung, Auswaschen mit Wasser, Alkalien, Säuren und Glühen wiederbelebt (Dumont) und dadurch die Gebrauchsdauer auf das mehr als 20fache verlängert werden. Der Werth der Knochenkohle nimmt dabei allmählig bis zu 80 Proc. ab.

Man beseitigt zunächst die anorganischen, namentlich Calciumsalze (ausser dem Gyps) durch Behandlung der Knochenkohle mit der eben erforderlichen Menge von Salzsäure. Der Vorschlag, Essigsäure an Stelle der letzteren zu verwenden, um jeden Angriff auf den sog. Constitutionskalk zu umgehen, hat wegen der unzureichenden Wirkung derselben keinen Eingang gefunden. Der Gyps wird, sobald er sich in grösserer Menge als 0,5 Proc. in der Knochenkohle angesammelt hat (dies geschieht erst nach längerem Gebrauch), durch 6—8stündiges Kochen mit doppelt soviel Natriumcarbonat als zur Zersetzung erforderlich wäre, entfernt: $SO_2 . O_2Ca + CO(ONa)_2 = SO_2(ONa)_2 + CO . O_2Ca$. Man pflegt dies nach der Gährung zu thun. Das gebildete Calciumcarbonat wird bei der nächsten Regeneration durch die Salzsäure entfernt. Die Beseitigung der organischen Verunreinigungen geschieht durch Gährung und darauf folgendes Glühen unter Luftabschluss. Bei der trockenen, energischeren Gährung schüttet man die Knochenkohle in Haufen. Sie erwärmt sich dabei bis auf 70° C. Nach 9—11 Tagen ist die Zersetzung beendigt. Bei der allgemeiner angewandten, gleichmässiger verlaufenden und ein gleichgutes Product liefernden nassen Gährung wird die Knochenkohle in Bottichen mit Wasser in Gährung gebracht. Der Vorgang ist nach 5—6 Tagen beendigt. In der (selten benutzten) halbnassen Gährung werden beide Verfahren verknüpft. — Nach der Gährung wäscht man das Product unter möglichster Schonung desselben in eigens dazu construirten Maschinen. — Das Glühen der durch Darren getrockneten Knochenkohle wird in mannigfaltigen, den Apparaten zur Knochenkohledarstellung ähnlichen Oefen mit stehenden oder liegenden Retorten, mit unterbrochenem oder ununterbrochenem Betriebe vorgenommen.

Von den zahlreichen eine einfachere Regeneration erstrebenden Methoden hat nur die, bei welcher man die Gährung durch eine gründliche Behandlung mit Wasser ersetzt (in geringem Umfange), namentlich aber die von Eiszfeldt (sehr ausgedehnt) Verwendung gefunden. Die Urtheile stimmen dahin überein, dass durch dies Verfahren der Gehalt der Kohlen an Calciumcarbonat selbst bei langem Gebrauch nicht zunimmt, das Calciumsulfat in genügender Weise beseitigt und die Kohle in bei weitem geringerem Maasse, als beim früheren Verfahren angegriffen wird, weil man eine kleinere Menge von Salzsäure (die Hälfte) verwendet und das Glühen ganz umgeht. Der Gyps wird ohne Weiteres mit beseitigt. Dagegen sollen die färbenden Stoffe weniger vollständig entfernt werden. Das Verfahren besteht darin, dass man die

Knochenkohle nach der Behandlung mit Salzsäure und nach der darauf folgenden Gährung und Wäsche mit verdünnter Ammonlösung systematisch kocht. Die letztere wird in der Regel in Gestalt des sog. Brüdenwassers der Zuckerfabriken, welches beim Verdampfen der Säfte gewonnen wird und seinen Ammongehalt (zwischen 0,006 und 0,03 Proc.) der Einwirkung von Kalk auf stickstoffhaltige Bestandtheile des Saftes verdankt, verwandt. Ob die reinigende Wirkung des Ammoniaks auf der Bildung von Doppelsalzen des Ammons mit an sich unlöslichen organischen Calciumsalzen beruht (Eiszfeldt) oder ob die unlöslichen Calciumsalze sich derart mit Ammonhydroxyd umsetzen, dass lösliche Ammonsalze und Calciumhydroxyd entstehen (das letztere wird theils gelöst, theils weggeschlemmt) (Bodenbender), oder ob eine andere Reaction zu Grunde liegt, ist noch nicht erwiesen. — Neuerdings hat Eiszfeldt mit Thumb einen Apparat construirt, welcher die Anwendung concentrirter Ammonlösungen und die Wiedergewinnung des Ammoniaks gestattet.

Chemische Aufsicht. Product. Die Güte der *Knochenkohle* lässt sich bis zu einem gewissen Grade schon am Aussehen erkennen. Dieses muss tief schwarz, darf nicht roth oder bräunlich (unvollständige Verkohlung) und nicht grau (Verbrennung von Kohlenstoff) sein. Ein matter, sammetartiger (nicht glänzender oder nicht muschliger) Bruch, sowie das schwache Saugen einer an die Zunge gehaltenen frischen Bruchfläche sind Zeugnisse für die erforderliche Porosität. — Der Gebrauchswerth der Knochenkohle wird hauptsächlich durch Ermittelung der entfärbenden Kraft bestimmt. Dies geschieht meist colorimetrisch durch Beobachtung des Grades der Entfärbung einer Normalmelasselösung oder durch Vergleichung des Entfärbungsvermögens der zu prüfenden Waare mit einer Normalknochenkohle.

Die entkalkende Kraft wird (maassanalytisch) durch Bestimmung derjenigen Menge Kalk ermittelt, welche in einer Kalklösung von bekanntem Gehalte noch vorhanden ist, nachdem dieselbe mit der zu untersuchenden Knochenkohle in Berührung gewesen war.

Verfälschungen (s. S. 125) in der Knochenkohle erkennt man namentlich a) an dem Aussehen derselben: dieses ist glänzend- und nicht mattschwarz, wenn die Kohle bereits organische Stoffe aufgenommen hat; b) an dem scheinbaren specifischen Gewicht (d. i. das Gewicht eines bestimmten Volums feinpulverisirter Knochenkohle): dasselbe ist um so kleiner, je weniger bereits gebrauchte Thierkohle zugegen ist; c) an dem Feuchtigkeitsgehalt: die Kohle ist um so besser, je stärker sie Feuchtigkeit an-

zieht; d) an dem Aschengehalt: derselbe wird bei Gegenwart von Thierkohle und Holzkohle vermindert, bei Gegenwart von Eisenfeile, Schieferarten und gebrauchter Kohle erhöht.*)

*) Ausführlich in Bolley's Handb. der chem.-techn. Untersuchungen.

IV. Verarbeitung der bei der trockenen Destillation pflanzlicher und thierischer Stoffe gewonnenen ammonhaltigen Nebenproducte.

(Gewinnung von Ammonverbindungen.)

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Ammonhydroxyd, Ammonsulfat, Ammonchlorid (Ammoncarbonat, Ammonhydrosulfid). Ammonverbindungen finden zunächst als Düngemittel vielfach Verwendung; fast aller von den Pflanzen aufgenommene Stickstoff stammt aus Ammoniak, welches vor der Aufnahme in Salpetersäure überging. Sodann werden Ammonverbindungen häufig an Stelle der entsprechenden, theuerern Kaliumverbindungen benutzt und zwar überall da, wo es sich um die Abscheidung gut krystallisirender (nicht zu leicht löslicher) Verbindungen anderer Stoffe wie z. B. in der Alaunfabrikation handelt, weil die Salze des Ammons fast ebenso gut krystallisiren (ebenso schwer löslich sind) wie die des Kaliums; endlich zum Ausziehen von Pflanzenfarbstoffen, welche sich wie eine Säure verhalten u. A.

Aetzammoniak, Ammonhydroxyd, kaustisches Ammoniak, wässriges Ammoniak oder Salmiakgeist, NH_4OH, kommt in Gestalt einer 20procentigen (spec. Gew. 0,925), seltener einer 30,3procentigen wässrigen Lösung in den Handel. Da Calciumchloridlösungen die doppelte Menge Ammoniak zu binden vermögen, so hat Knab (bislang erfolglos) vorgeschlagen, diese zur Ansammlung (Magazinirung) des Ammoniaks zu benutzen. Der Preis wird bis jetzt in ungenauer Weise nach Centnern und Graden (Bock) berechnet. [Die Grade

sind dem Gehalte nicht proportional.] Aetzammoniak wird verwandt: 1) zur Kälteerzeugung in der Carré'schen Eismaschine (s. S. 50); 2) zum Ausziehen von Pflanzenfarbstoffen; 3) neuerdings statt Kalk bei der Indiggewinnung, wodurch ein reinerer Farbenton erzielt wird; 4) in der Schnupftabakfabrikation; 5) (wenig) zur Extraction des Kupfers und Silbers in der Metallgewinnung; 6) bei dem neuen Ammoniaksodaprocess (s. d.); [7) versuchsweise zum Verseifen der Fette und Oele; 8) vorschlagsweise an Stelle von Wasserdampf in Gaskraft-Maschinen, ja sogar als Motor zur Beförderung von Depeschen]; 9) im chemischen Laboratorium und zu pharmaceutischen Zwecken.

Ammonsulfat $SO_2(ONH_4)_2$ kommt klein krystallisirt in den Handel. Es wird am ausgedehntesten von allen Ammoniakpräparaten verwandt: 1) vorzugsweise als Düngemittel; 2) wenn Kaliumsalze theurer sind, zur Alaunfabrikation u. A.

Salmiak, Ammonchlorid NH_4Cl kommt entweder sublimirt in Gestalt grosser Schalen (reinstes Product) oder in Hutform, oder (seltener) als feines Krystallpulver in den Handel. — Es wird in der Medicin, beim Verzinnen und Verzinken, beim Löthen (um von den zu überziehenden, bezhgw. zu verbindenden Metallflächen das entstehende Oxyd zu entfernen und die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs abzuhalten, s. Metallurgie), zur Darstellung von Eisenkitt, von reinem Aetzammoniak und Ammoncarbonat, in der Zeugdruckerei, zu Kältemischungen und, wenn Kaliumchlorid theurer ist, in der Alaunfabrikation verwandt.

Ammoncarbonat, anderthalb kohlensaures Ammon $CO(ONH_4)_2$, $2\,CO.ONH_4.OH$ eine durchscheinende, krystallinische, äusserlich meistens mit einer undurchsichtigen Schicht von sog. saurem Salz umgebene Masse, wird zum Ausziehen von Farbstoffen, in der Bäckerei (zum Treiben des Teigs) und in der Medicin (wenig) verwandt.

Ammonhydrosulfid $SH.NH_4$ wird fast nur in der Analyse benutzt.

Rohstoff. Alle gegenwärtig gewonnenen Ammonverbindungen entstammen der Zersetzung (trockenen Destillation, Verwesung, Verbrennung) stickstoffhaltiger, organisirter (pflanzlicher oder thierischer, bezhgw. fossiler) Stoffe: Steinkohle, thierische Abfälle, Harn, deren Endproduct vorwiegend Ammoncarbonat ist. Man gewann sie früher nur aus stickstoffreichen thierischen Abfällen, wie Leder, Horn,

Klauen, Knochen, bei der Verarbeitung derselben auf Knochen-, Thierkohle, Blutlaugensalz oder Phosphor, während man sie gegenwärtig fast ausschliesslich als Nebenproducte der Steinkohlengasindustrie erhält. In der Leuchtgasfabrikation (auch bei der Koksgewinnung) sammeln sich in dem Verdichtungs- und Waschwasser (sog. Gaswasser) die Ammonverbindungen an, und obgleich die Steinkohle nur bis zu 1 Proc. Stickstoff enthält, deckt sie doch wegen der Ausdehnung der Leuchtgasindustrie fast den ganzen Bedarf an Ammonverbindungen.

Bis Mitte des vorigen Jahrhunderts kam alles Ammoniak in Gestalt von Salmiak aus Aegypten. Bei der Verbrennung des stickstoffreichen, dort als Brennmaterial dienenden Kameelmistes fand sich der Stickstoff als Salmiak in dem Russ wieder. Er brauchte nur umsublimirt zu werden. [Daher der Name: „Sal Armeniacum" zusammengezogen in „Sal ammoniacum", dann „Salmiak".]

Der Harnstoff des Harns verwandelt sich rasch durch Fäulniss in Ammoncarbonat $CO.(NH_2)_2 + 2H_2O = CO.(ONH_4)_2$. Ein Mensch scheidet täglich das Material zur Bildung von 16—27 Gr. Ammonhydroxyd ab, eine Stadt mit 1 Million Einwohner jährlich 730 T., aber in so dünner Lösung, dass die Ausbringung selten lohnt. In Paris gehen daher alljährlich noch etwa 300,000 M. so verloren. — [Zum Theil wird das Ammonhydroxyd des Harns unabgeschieden in diesem (in den Färbereien) verwandt. — Kleinere Mengen von Ammonsulfat werden bei der Borsäurefabrikation (s. d.) aus den Suffionen, kleine von Carbonat in den Guanolagern von Peru und Chile gewonnen.]

Fabrikation. Allgemein angewandte Verfahren. Zur Gewinnung irgend einer Ammonverbindung wird stets zunächst Ammoniakgas (NH_3) dargestellt. Dies geschieht 1) (fast ausschliesslich) durch Destillation des Gaswassers mit Kalk, oder (wenig) 2) durch Destillation von gefaultem Harn, oder 3) bei der Destillation stickstoffreicher thierischer Abfälle und Knochen in der Fabrikation von Blutlaugensalz und Knochenkohle. Das Ammoniakgas wird zur Erzeugung von Ammonhydroxyd in Wasser, zur Bildung der Salze: Ammonsulfat, Ammonchlorid u. s. w. in die entsprechenden Säuren, mit denen sich das Ammoniak vereinigt, vorschlagsweise auch in solche Salzlösungen, z. B. Magnesiumchlorid, Eisensulfat, geleitet, mit denen sich das Ammon in gewünschter Weise umsetzt.

Vorschläge zur anderweitigen Gewinnung von Ammonverbindungen. 1) Bei der Verbrennung von Stein-

kohlen zur Heizung wird im Bezirk des vormaligen Zollvereins für etwa 180 Mill. M., in England das Mehrfache von dem, was es an Ammoniak braucht, gebildet. Versuche mit (sehr billig zu habenden) Magnesiumchloridmutterlaugen das Brennmaterial zu benetzen, um das Ammoniak als Salmiak ($MgCl_2 + CO(ONH_4)_2 = 2NH_4Cl + CO . O_2Mg$) nachher im Schornstein sublimirt zu finden, sind nicht gelungen. — 2) Der Vorschlag von Bunsen und Playfair, den Gichtgasen das im Hochofen gebildete Ammoniak dadurch zu entziehen, dass man dieselben vor dem Verfeuern durch Säuren, z. B. Schwefelsäure, streichen liesse, welche das Gas verschluckten, hat keinen allgemeinen Eingang gefunden. 3) Das beim Kochen des Rübensaftes mit Kalk (Scheiden) durch die Zersetzung des ersteren gebildete Ammoniak würde im deutschen Reiche, welches 3 Mill. T. Rüben verarbeitet, eine jährliche Gewinnung von 13200 T. Ammonsulfat ermöglichen. 4) Die stickstoffhaltigen Abfälle der Stärkefabrikation liefern mit Aetznatron destillirt, gleichfalls Ammoniak. 5) Atmosphärischer Stickstoff (als Luft), mit Kohlenoxyd und Wasser über glühenden Kalk geleitet, giebt Ammoniak; $N_2 + 3H_2O + 3CO + 3CaO = 2NH_3 + 3CO . O_2Ca$ (Fleck). Ebenso ein Gemisch von Salzsäure und Luft über mit Eisenchlorid oder Manganchlorür imprägnirte glühende Koks geführt. 6) Der Ammoniakgehalt der Canal- und Schleusenwässer lässt sich (bislang aber unbequem) als Ammonmagnesiumphosphat fällen. Das Salz kann dann getrocknet und zur Abscheidung des Ammoniaks in Retorten mit Kalk geglüht werden. 7) Wird Bariumcarbonat, um es locker zu machen und mit Kohlenstoff zu durchdringen, mit Theer innig gemischt und in eisernen Retorten geglüht, so bildet sich zunächst Bariumoxyd: a) $CO . O_2Ba + C_2 = BaO + 3CO$. Leitet man darauf Wasserdampf und Luft durch die Retorten, so soll dann Bariumcyanid: b) $2BaO + 3C + 2N = Ba(CN)_2 + CO_2$ gebildet werden und dieses sich bei 300° C. mit dem Wasser und mit Hülfe des vorhandenen Sauerstoffs in Ammoniak und Bariumcarbonat umsetzen: c) $Ba(CN)_2 + 3H_2O + 2O = 2NH_3 + CO . O_2Ba + CO_2$. — Das Bariumcarbonat wird wieder zu dem ersten Processe verwandt und durchläuft so fortwährend den Kreis der Reactionen.

Chemische Aufsicht. **Rohstoff** wie Ammonhydroxyd. **Producte.** *Aetzammoniak.* Der Gehalt daran lässt sich durch Ermittelung des spec. Gew. mit dem Aräometer, genauer durch Titrirung mit Normalsäure bestimmen. Aus dem Gaswasser herrührende Verunreinigungen (Anilin, Toluidin) erkennt man beim Eintröpfeln des Aetzammoniaks in Salpetersäure, welche bei Gegenwart kleiner Mengen jener Verbindungen roth, bei Gegenwart grösserer braun gefärbt wird. Aus Salzen muss für die oben angeführte Art der Bestimmung das Ammoniak durch eine fixe Base erst in Freiheit gesetzt und abdestillirt werden. — Bequemer bestimmt man das Ammoniak sowohl im Ammonhydroxyd als auch in Ammonsalzen in Gestalt von

Stickstoff nach dem von Knop angegebenen, von Wagner wesentlich verbesserten Verfahren in der Weise, dass man Alkalihypobromat (Unterbromigsaures Alkali) mit den Ammonverbindungen zusammenbringt. Dann wird der Stickstoff derselben in Freiheit gesetzt, so dass er volumetrisch bestimmt werden kann: $2\,NH_4 . OH + 3\,Br\,ONa = 3\,Br\,Na + 2\,N + 5\,H_2O$.

Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in Wasser gelöst und in ein cylinderförmiges, ungefähr 20—25 Ccm. fassendes Glasgefäss gebracht, welches auf den Boden eines grösseren ungefähr 150—200 Ccm. fassenden Stöpselglases aufgeschmolzen ist. In den Hohlraum zwischen den Wandungen beider Gefäse füllt man 50 Ccm. Bromlauge (100 Gr. Natriumhydroxyd, 1250 Gr. Wasser, 25 Ccm. Brom) und verschliesst das äussere Gefäss mit einem gutschliessenden, durchbohrten Gummistöpsel. Ein durch diesen führendes, mit Glashahn versehenes Rohr wird mittelst Gummischlauch mit dem einen Schenkel einer in Ccm. getheilten Uförmigen Glasröhre verbunden, die bis zum oben befindlichen Theilstriche 0 mit Wasser gefüllt ist. Nachdem man die Temperatur im Entwickelungsgefässe durch Einsetzen in Wasser gleich der des letzteren gemacht hat, wird durch Schütteln die zu untersuchende Flüssigkeit aus dem inneren Gefässe nach und nach mit der im äusseren Gefässe befindlichen Bromlauge in Berührung gebracht und dadurch der Stickstoff in Freiheit gesetzt. Dabei sinkt zugleich der Wasserspiegel in dem graduirten Schenkel der U förmigen Röhre. Nachdem nun durch Ablassen des Wassers aus dem zweiten Schenkel das Niveau hergestellt und das durch die Reaction erwärmte Entwickelungsgefäss durch Eintauchen in Wasser auf die frühere Temperatur abgekühlt ist, wird die Menge des entwickelten Stickstoffs abgelesen. Da ein geringer Theil des letzteren in der Zersetzungsflüssigkeit löslich ist, so hat man eine kleine Correction vorzunehmen, deren Grösse aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases in 60 Ccm. Entwickelungsflüssigkeit (50 Ccm. Bromlauge und 10 Ccm. Wasser) bei einem spec. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 Ccm. 200 Mm. Stickstoff entsprechen bei einer Entwickelung von 1—100 Ccm. Gas.

Entwickelt .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbirt . .	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28
Entwickelt .	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt . .	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Entwickelt .	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Absorbirt . .	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78
Entwickelt .	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt . .	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1.03

Entwickelt .	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt . .	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt .	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt . .	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
Entwickelt .	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Absorbirt . .	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78
Entwickelt .	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt . .	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Entwickelt .	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Absorbirt . .	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28
Entwickelt .	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt . .	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

1) Verarbeitung von Gaswasser.

Erzeugnisse und Verwendung. Ammonhydroxyd oder -Sulfat, oder -Chlorid (Carbonat, Hydrosulfid) s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Gaswasser, d. h. die Condensations- sowie die Waschwässer des Scrubbers (s. Leuchtgasgewinnung), welche das Ammoniak im Betrage von 0,2 — 3 Proc. an Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (Rhodanwasserstoff, dithionige Säure, spurenweise an Schwefelsäure und Salzsäure) gebunden, enthalten; der Schwefelgehalt des Gaswassers beträgt 0,33—0,50 Proc. — Mitunter (selten, S. 108) werden auch die Laugen der erschöpften Lamingschen Masse mit verarbeitet.

Fabrikation. Uebersicht. Man stellt a) Ammoniakgas NH_3 dar und führt dieses b) in die gewünschten Ammonverbindungen über.

a) *Darstellung von Ammoniakgas.* Das Gaswasser wird zur Zerlegung des Ammoncarbonates mit ungefähr 10 Proc. Kalk versetzt und durch Destillation das Ammoniak (NH_3) mit den ersten Wasserdämpfen übergetrieben. Selten dampft man das erschöpfte Gaswasser nachher zur Trockene und glüht den Rückstand darauf mit Pottasche und Eisen zur Darstellung von Blutlaugensalz. b) *Ueberführung des Ammoniaks in Ammonverbindungen.* Zur Darstellung von Aetzammoniak wird das Ammoniakgas von beigemengten brenz-

lichen Stoffen durch Verdichtung der letzteren, durch Waschen und Filtration durch Knochenkohle getrennt und zur Absorption in Wasser geleitet. — Zur Darstellung von Ammonsulfat fängt man es in verdünnter Schwefelsäure auf und gewinnt das Salz aus der Lösung durch Concentration und Krystallisation. Für den (seltenen) Fall der Darstellung von ganz reinem Salz wird es durch nochmalige Umkrystallisation, Kochen mit Thierkohle oder Rösten von den theerartigen Beimengungen befreit. [Dieselben werden bei einer niedrigeren Temperatur zerstört als bei der das Sulfat zersetzt wird.] — Zur Darstellung von Salmiak leitet man das Ammoniakgas in Salzsäure und gewinnt das gebildete Salz darauf wie das Sulfat aus der Lösung durch Concentration und Krystallisation. Man befreit es von den theerigen Beimengungen durch Kochen mit Thierkohle, durch Rösten, durch Umkrystallisiren, am meisten durch Sublimation. Die letztere ist doppelt so theuer als die Krystallisation, liefert aber leichter ein reines Product. Man stellt Salmiak auch wohl durch Reaction zwischen Natriumchlorid und Ammonsulfat dar. Das dabei gebildete Natriumsulfat wird von der Salmiaklösung nicht gelöst. — Ammoncarbonat wird durch Sublimation eines Gemisches von Salmiak und Kreide gewonnen. Statt letzterer nimmt man auch wohl (besser) Bariumcarbonat (gemahlenen Witherit), weil dabei als werthvolles Nebenproduct Bariumchlorid erhalten wird. — Ammonhydrosulfid gewinnt man vortheilhaft dadurch, dass Salmiak oder Ammonsulfat mit dem doppelten Gewicht von Sodarückständen oder Gaskalk ($Ca\,S_n$) gemischt und der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt werden. Die Destillationsproducte verdichtet man: $Ca\,S + SO_2\,(ONH_4)_2 = NH_4\,SH + NH_3 + SO_2\,O_2\,Ca$.

Ausführung. a) *Darstellung von Ammoniakgas.* Bei der Destillation des Gaswassers sucht man eine systematische Anreicherung des Productes mit einer eben solchen Erschöpfung des Rohstoffs zu verknüpfen, indem man dazu entweder das Princip der Rectification (Mallet) oder das der Dephlegmation (Rose) (S. 11) oder beide zusammen verwendet. Bei der Rectification gelangen die aus einem ersten Destillationsgefässe tretenden, noch wasserreichen Dämpfe in ein zweites solches, terrassenförmig höher gelegenes, erwärmen das darin enthaltene Gaswasser, bringen

es zum Sieden und die nun entweichenden Dämpfe sind ammoniakreicher, wasserärmer. Nach der Erschöpfung des im ersten Kessel enthaltenen Wassers wird dasselbe abgelassen und durch den Inhalt des zweiten ersetzt, während in dieses frisches Gaswasser gelangt. — Bei der seltener angewandten Dephlegmation treten die Dämpfe aus dem Kessel in ein weites, etwas aufsteigendes Rohr, welches in dem ein wenig höher befindlichen Behälter liegt, der frisches Gaswasser enthält. Die Dämpfe werden hier soweit abgekühlt, dass der schwerer flüchtige Wasserdampf wenigstens theilweise verdichtet wird und aus dem Rohre (darum steigt dasselbe an) in den Kessel zurückfliesst, während das leichter flüchtige Ammoniakgas weiter geht zur Absorption. Gleichzeitig wird das frische, demnächst zu destillirende Gaswasser vorgewärmt. Bei der häufigen Verknüpfung beider Verfahren findet in der Regel zunächst durch zwei terrassenförmig über einander liegende Kessel Rectification, in einem noch höher gelegenen Dephlegmation statt. —

Die Kessel (liegend) fassen etwa 50 Liter. Sie sind in der Regel mit Rühreinrichtungen und Sicherheitsventilen versehen. Die Heizung geschieht mittelst directer Feuerung, gespannten Wasserdampfes, seltener durch Einblasen von Luft in die erwärmte Flüssigkeit. Nachdem ein Achtel bis ein Zehntel derselben abdestillirt ist, wird der Kessel entleert. — Einige englische Fabriken verwenden keine Kessel, sondern scrubberartige (S. 13) Apparate, in denen das Gaswasser hinab, gespannter Dampf empor ihm entgegen steigt und systematisch Ammoniak gegen Wasser austauscht. Dabei ist aber die Verwendung von Kalk fast unmöglich.

b) *Darstellung von Ammonverbindungen.* 1) Ammonhydroxyd. Die Condensation der brenzlichen Beimengungen sowie die Abkühlung des Ammoniakgases geschieht durch ein ausgedehntes System Liebigscher Kühler. — Das die Gesundheit der Arbeiter (Augenentzündung) und die Bewohner der Umgebung schädigende Schwefelwasserstoffgas wird, nachdem es durch lange Röhrenleitungen von Wasserdampf möglichst befreit ist und dabei gleichzeitig das zu verarbeitende Gaswasser vorgewärmt hat, im Schornstein mit erhöhter Zugkraft durch geeignete Brenner verbrannt. 2) Ammonsulfat. Die Ausführung besitzt nichts Eigenthümliches. 3) Ammonchlorid. Die Absorption des Ammoniaks durch Salzsäure geschieht in bekannter Weise.

Während der Krystallisation der Ammonchloridlösung wird gerührt, um kleinere und damit reinere Krystalle zu erzielen. In Hutform erhält man den Salmiak, indem man in eine siedend gesättigte Lösung desselben Salmiak bis zur Breiconsistenz einrührt, die Masse feststampft und dann trocknet. — Bei der Sublimation wird anfangs allmählig erhitzt, um zunächst alles Wasser auszutreiben. Eine genaue Regulirung des Feuers ist nothwendig, da bei zu hoher Temperatur die verunreinigenden Substanzen mit sublimiren, bei zu niedriger der Salmiak nicht in gewünschter fester, durchsichtiger, sondern in lockerer, undurchsichtiger Form sublimirt. Man versieht die Sublimationsgefässe noch mit Thierkohle (zur Reinigung von den theerigen Producten) und mit Stoffen, die, wie z. B. Ammonphosphat, etwa vorhandenes aus der Salzsäure stammendes Eisenchlorid, welches mit sublimiren würde, zersetzen. — Die Sublimation findet in flachen Kesseln, Töpfen oder (meistens) Glaskolben statt. Die Kessel (Durchmesser 2—3 Meter) sind, um sie zu schonen, innen oder aussen mit feuerfesten Steinen belegt. Der eiserne Deckel, unter dem sich der Salmiak festsetzen soll, wird erst aufgelegt, nachdem alles Wasser verdampft ist. In etwa acht Tagen ist der Process beendigt. Man hobelt die fertigen Kuchen zur Beseitigung der anhaftenden Verunreinigungen ab. — Die Töpfe aus Steinzeug (etwa 0,5 Meter hoch) stehen ganz in einem Sandbade. Sie werden mit Blumentöpfen bedeckt und um eine zu grosse Spannung in ihnen zu vermeiden, von Zeit zu Zeit gelüftet. — Die Glaskolben sind etwa ebenso hoch und gleichfalls in Sand gebettet. In 12—16 St. ist der Process beendigt. Der Salmiak dehnt sich beim Erkalten aus und zersprengt den Kolben.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung von gefaultem Harn.

Die nur noch in kleinem Umfange betriebene Industrie gleicht ganz der Verarbeitung des Gaswassers. Man gewinnt dieselben Producte. Der Harn wird (z. B. in Bondy bei Paris) zur Ueberführung des Harnstoffs in Ammoncarbonat ($CO(NH_2)_2 + 2H_2O = CO(ONH_4)_2$) einen Monat lang faulen gelassen (Eaux vannes), dann wie das Gaswasser mit Rectification destillirt und das Destillat wie dort weiter verarbeitet. Ausbeute 1 Proc.

3) Verarbeitung des bei der Blutlaugensalz- und Knochenkohlefabrikation gewonnenen ammoniakalischen Nebenproductes.

Die bei der trockenen Destillation von stickstoffreichen Abfällen und von Knochen sich entwickelnden ammoniaka-

lischen Gase und Dämpfe sind ammoniakreicher als die bei der Steinkohlendestillation auftretenden, weil der Rohstoff mehr Stickstoff enthält. Sie werden gegenwärtig, wofern man nicht überhaupt auf ihre Gewinnung verzichtet (s. S. 126), durch verdünnte Schwefelsäure geführt. Dabei bildet sich Ammonsulfat, welches man, nachdem die Säure gesättigt ist, durch Concentration und Krystallisation gewinnt und als rohes Salz zu Düngzwecken in den Handel bringt.

V. Metallgewinnung*).

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Metalle und solche Metallverbindungen (Hüttenfabrikate), wie z. B. die Arsenikalien, welche unmittelbar aus den Erzen gewonnen werden. Die ausgedehnte Verwendung der Metalle ist bedingt durch ihre mehr oder weniger grosse Härte, Festigkeit, Zusammendrückbarkeit (Schmied- und Hämmerbarkeit), Biegsamkeit und Federkraft in gewissen Zuständen, ferner durch die Leitungsfähigkeit für Wärme, Elektricität und Magnetismus, durch ihre Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und andere Einflüsse. Die Metalle können vielfach mit durch die letztgenannten Eigenschaften sehr ausgezeichneten Stoffen, wie Baustein, Marmor und dergleichen wetteifern, überbieten diese aber vielfach in der Leichtigkeit, mit der sie sich verarbeiten, namentlich umformen (giessen, schmieden) lassen. — Häufig werden durch die Verbindung zweier oder mehrerer Metalle durch Legirung oder Ueberziehung mit einander, oder durch Verbindung derselben mit anderen Elementen die verschiedenen nützlichen Eigenschaften der Bestandtheile nicht nur vereinigt, sondern noch erhöht, z. B. Messing (Kupfer und Zink), verzinntes Eisen, Kohleneisen, Phosphorbronze u. A. Die Grösse der Verwendung der einzelnen Metalle wird bedingt durch den grösseren oder geringeren Reichthum an nützlichen Eigenschaften, durch den Umfang des Vorhandenseins von erforderlichem Rohstoff und durch die Höhe der Gewinnungskosten. Die folgende Uebersicht (S. 143) enthält die

*) Ausführlich in Bruno Kerls Lehrbuch und Grundriss der Hüttenkunde.

wichtigsten nutzbaren Metalle, zusammengestellt nach den ihre Brauchbarkeit bedingenden Eigenschaften. Die letzte Spalte giebt als Ausdruck für die Grösse des Vorkommens, wie der Gewinnungskosten den ungefähren Preis, der natürlich, wie alle Preise, fortwährenden Schwankungen unterliegt. Fig. 25 und 26 zeigen als Ergebniss dieser Thatsachen annähernd den relativen Umfang des Verbrauchs bezhgw. der Production [dem Jahre 1874 entnommen]. Schema I drückt das Grössenverhältniss der Flächen von Würfeln aus, durch welche der relative Umfang der Production veranschaulicht ist. Schema II wiederholt dieses Grössenverhältniss in Gestalt der Linien a, b, c, d u. s. w. Indem zugleich durch die Linien a^1, b^1, c^1, d^1 u. s. w. das Verhältniss der specifischen Gewichte der betreffenden Metalle ausgedrückt ist, gestattet die Tafel gleichzeitig einen Ueberblick über die relative Grösse der Gewichte der im Schema I veranschaulichten Würfel (s. nebenstehende Tabelle und Fig. 25 und 26).

Das (kohlenstoffhaltige) Eisen ist darum das nützlichste aller Metalle, weil es gewissermaassen drei mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattete in sich schliesst, welche zusammengenommen beinahe allen Anforderungen entsprechen, die man überhaupt an ein Metall stellen kann. In drei qualitativ und quantitativ verschiedenen Verhältnissen mit Kohlenstoff verbunden bildet es 1) das durch Härte und Dünnflüssigkeit ausgezeichnete Gusseisen, 2) das mit grosser Festigkeit, Schmiedbarkeit und Schweissbarkeit ausgestattete Schmiedeeisen, 3) den die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens in sich vereinigenden, zum Theil noch erhöhenden Stahl. Diese Nützlichkeit des Eisens erhält dadurch eine so ausserordentliche Bedeutung, dass dasselbe massenweis vorkommt und leicht gewinnbar ist. Vermindert werden die Vorzüge dieses Metalles durch die Leichtangreifbarkeit desselben von chemischen Einflüssen und häufig durch sein hohes specifisches Gewicht. — Das Kupfer ist ausgezeichnet durch grosse Dehnbarkeit (lässt sich in der Kälte, ohne zu zerreissen, zu dünnen Platten auswalzen) und wird weniger durch chemische Einflüsse angegriffen, als das Eisen. Nachtheilig sind das sparsame Vorkommen und die Umständlichkeit des Gewinnungsverfahrens aus den in grösstem Umfange gegebenen (geschwefelten) Erzen, welche durch die erhebliche Menge der das Kupfer begleitenden anderen Metalle bedingt ist. — Das Blei besitzt grosse Widerstandsfähigkeit, namentlich gegen Schwefelsäure, welche alle anderen unedlen Metalle angreift, und wird dadurch unentbehrlich für die Gewinnung und Verwendung derselben. Es lässt sich, da es sehr weich und leicht schmelzbar ist, leicht formen, zu Stäben und Röhren pressen. Es gewinnt durch Legirung mit anderen Metallen (namentlich mit Antimon). Seine grosse Affinität zu den Edelmetallen und die Möglichkeit, es leicht wieder von diesen zu trennen, bedingen seine Bedeutung für die

Die nutzbaren Metalle nach den ihre Brauchbarkeit bedingenden Eigenschaften geordnet.

Specifisches Gewicht:

Kalium	0,86
Natrium	0,79
Aluminium	2,56
Antimon	6,71
Zink	6,86
Zinn	7,30
Eisen	7,80
Nickel	8,28
Cadmium	8,60
Kupfer	8,80
Wismuth	9,80
Silber	10,50
Blei	11,35
Quecksilber	13,54
Gold	19,36
Platin	21,40

Schmelzbarkeit:

Quecksilber	— 40° C.		leichtflüssig
Zinn	+ (228°)	(230° C.)	leichtflüssig
Wismuth	(250°)		leichtflüssig
Blei	(328°)	(330° C.)	leichtflüssig
Cadmium	(360°)		leichtflüssig
Zink	(400°)	(412° C.)	leichtflüssig
Antimon	(430°)		
Silber	(916°)	(1000° C.)	strengflüssig
Gold	(1037°)	(1100° C.)	strengflüssig
Kupfer	(1200°–1400° C.)	(1160° C.)	strengflüssig
Eisen: Gusseisen	(1400°–1600° C.)		strengflüssig
Eisen: Stahl	(1800°)		strengflüssig
Eisen: Schmiedeeisen	(2100°)		strengflüssig

Hämmerbarkeit (Walzbarkeit):

Nickel
Eisen
Zink (nur bei ungefähr 130° hämmerbar)
Blei
Platin
Zinn
Kupfer
Silber
Gold

Festigkeit:

Blei	1,0 (als Einheit)
Zinn	2,2
Cadmium	3,06
Aluminium	5,8
Zink	7,58
Gold	8,71
Silber	9,35
Kupfer	11,9
Platin	14,2
(Messing	18,0)
Eisen	18,2
(Stahl	30,0)

Härte:
(wechselnd nach verschiedenen Umständen):

Blei	1 (als Einheit)
Zinn	(1,7)
Wismuth	(6,9) (3,3)
Gold	10,7
Zink	11,7
Silber	13,3
Aluminium	17,3
Kupfer	19,3
Platin	23,4
Schmiedeeisen	
Stahl	
Graues Roheisen	62,5

Ziehbarkeit:

Blei
Zinn
Zink
Kupfer
Nickel
Eisen
Platin
Silber
Gold

Wärmeleitungsfähigkeit:
(nach Calvert und Johnson):

Wismuth	6,1
Blei	28,7
Platin	37,9
Zinn	42,2
Eisen	43,6
Cadmium	57,7
Zink	64,1
Aluminium	66,5
Quecksilber	67,7
Kupfer	84,5
Gold	98,1
Silber	100

Wärmecapacität:
(nach Regnault):

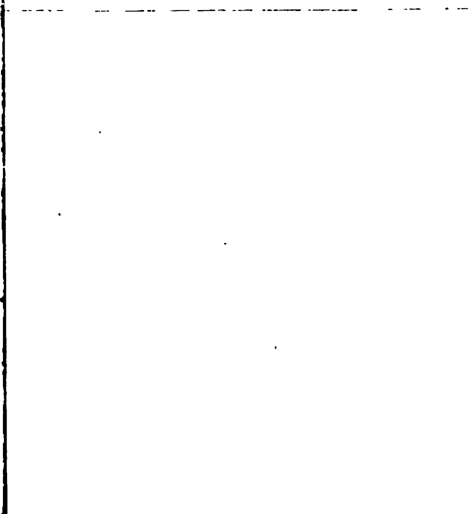
Wismuth	0,0308
Blei	0,0314
Gold	0,0324
Platin	0,0324
Quecksilber	0,0333
Antimon	0,0508
Zinn	0,0562
Cadmium	0,0567
Silber	0,0570
Rhodium	0,0580
Palladium	0,0593
Kupfer	0,0952
Zink	0,0955
Nickel	0,1070
Eisen	0,1138
Mangan	0,1207
Aluminium	0,2150
Magnesium	0,2466

Preis für die Tonne:

	M.
Eisen	90
Blei	420
Zink	510
Kupfer	2480
Zinn	2640
Silber	177960
Gold	2760000

Gewinnung derselben. Durch die Giftigkeit vieler seiner Verbindungen ist die Verwendung für manche sonst angezeigte Zwecke leider ausgeschlossen. — Ihm ähnlich und an nützlichen Eigenschaften noch überlegen ist das Zinn. Dasselbe ist weich, leicht schmelzbar, sehr widerstandsfähig gegen äussere Einflüsse (halbedel) und seine Verbindungen sind nicht giftig, wie die des Bleies. Es wird daher namentlich zum Ueberziehen der in dieser Beziehung unedleren Metalle, besonders Eisen und Kupfer verwandt. Früher, bevor das Porcellan und das feinere Thongeschirr sich billig herstellen liessen, benutzte man eine Legirung von Zinn mit wenig Blei (s. Legirungen) in grösserem Umfange als jetzt zur Fabrikation von Geschirr. — Das Zink ist, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, bei 120—150° C. so dehnbar und geschmeidig, dass es sich bequem verarbeiten lässt. Sein niedriger Schmelzpunkt und die Dünnflüssigkeit gestatten seine Verwendung zum Guss. Die Oxydation beschränkt sich auf die Oberfläche, indem die gebildete Schicht von basischem Zinkcarbonat den Kern vor weiterer Oxydation schützt. Das Zink besitzt noch grössere Affinität als das Blei zu den Edelmetallen und wird daher wie dieses zur Gewinnung derselben verwandt. — Quecksilber ist seines flüssigen Aggregatzustandes, seiner Unangreifbarkeit und des hohen specifischen Gewichtes wegen wichtig für wissenschaftliche Arbeiten, wird aber namentlich wegen seines ausgeprägten Verbindungsvermögens mit den Edelmetallen (ausser Platin) zur Gewinnung dieser, ausserdem zum Belegen der Spiegel, zum sog. Feuervergolden u. A. angewandt. — Das Platin vereinigt in sich die Eigenschaften des edlen Goldes und des strengflüssigen Porcellans: Leichtverarbeitbarkeit, Schwerschmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit; es ist dadurch sowohl von hohem Werthe für die Herstellung chemischer Utensilien, wie für die chemische Fabrikation, besonders die Schwefelsäurefabrikation (Concentration der Säure). — Gold und Silber sind wegen der Schönheit und Unveränderlichkeit ihrer Farbe und ihres Glanzes, der Leichtverarbeitbarkeit und der Seltenheit ihres Vorkommens von hohem Handelswerth und dadurch vorzugsweise geeignet zur Darstellung der als allgemeine Tauschmittel dienenden Geldmünzen. Die genannten Metalle werden ausserdem in grosser Menge, besonders das Silber, in der Photographie (alles dazu verwandte Edelmetall ist der Technik verloren), ferner zu Geräth und Schmucksachen verbraucht. — Von den unedlen Metallen gleicht dem Silber in mancher Beziehung das Nickel; es ist ein verhältnissmässig selten vorkommendes Metall, umständlich zu gewinnen, wenig angreifbar, lässt sich im reinen Zustande zu dünnem Blech auswalzen und zu feinem Drath ausziehen, ist silberweiss, von schönem Glanz und wird demgemäss auch zur Herstellung von Geldmünzen, Schmucksachen, sowie zum Ueberziehen leichter oxydirbarer oder weicherer Metalle, besonders aber in Legirungen verwandt. — Durch Legirungsfähigkeit sind überhaupt Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Cadmium, Wismuth, Nickel, Antimon und Quecksilber ausgezeichnet. — Viele Metalle liefern ausserdem technisch werthvolle Präparate, namentlich Farbstoffe (Berliner Blau, Kupferfarben, Bleiweiss u. A.). Als **Nebenproducte** erhält man häufig bei den metallurgischen

uction.



Processen Schwefligsäureanhydrid, Eisen-, Kupfervitriol und andere Metallverbindungen, bei jedem Schmelzprocess Schlacken (s. auch unten). Die letzteren bestehen namentlich aus den Silicaten von Calcium, Aluminium, Magnesium, auch wohl von Eisen oder Mangan. Sie erscheinen, wenn rasch erstarrt, glasig amorph, wenn langsam, theilweis krystallisirt, und werden vom Hüttenmann bezüglich der Beschickungsberechnungen u. s. w. nach dem Verhältniss der relativen Sauerstoffmengen der gesammten Basen einerseits zu denen des Kieselsäureanhydrids andererseits, als Singulo-, Bi- und Tri-Silicate bezeichnet. Sie lassen sich wie alle Silicate von folgenden drei Kieselsäuren ableiten: 1) Tetrahydroxylkieselsäure, $Si(OH)_4$, 2) Bihydroxylkieselsäure, $SiO(OH)_2$, 3) Kieselsäuren, die durch Wasseraustritt aus mehreren Molekülen der einen oder der anderen oder beider Arten entstanden sind (Polykieselsäuren), z. B. $\left.\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Die gewöhnlichen Eisenschlacken enthalten $\left.\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} Fe$. — Die Magnesiumsilicate sind weit strengflüssiger, als die Calciumsilicate. Bisilicate sind im Allgemeinen strengflüssiger als Singulosilicate, Trisilicate erweichen höchstens ein wenig. Die Mangan- und Eisenoxydulsilicate sind leicht schmelzbar, noch leichter die des Bleies. Die Aluminiumsilicate sind für sich fast unschmelzbar, werden aber selbst durch Calcium- und Magnesiumsilicate zum Schmelzen gebracht (Rammelsberg). — Die Schlacken finden meistens (wenn sie unverbundene Kieselsäure enthalten) Verwendung als Baumaterial für Wege und Häuser (vorschlagsweise zur Fabrikation von Alaun, Cement u. A.). Sie werden in solchem Falle beim Austreten aus dem Ofen in Wasser fliessen gelassen (granulirt) oder in Formen gepresst. Häufig benutzt man sie auch noch bei einem anderen Schmelzprocesse als Hülfsstoff (Zuschlag, s. u.). — Sie sind bedeutungsvoll dadurch, dass aus ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung auf den Verlauf des Hergangs im Ofen, ob derselbe nämlich ein regelmässiger oder unregelmässiger, geschlossen werden kann (s. u.).

Rohstoff. Erze, d. h. diejenigen Mineralien oder Mineralgemenge, welche die Metalle in einer das „Ausbringen“ lohnenden Menge enthalten. Dieselben kommen meist auf Gängen und Lagern vor, enthalten häufig gleichzeitig verschiedene Metalle und sind in der Regel durchsetzt von dem Gestein, innerhalb dessen oder in dessen unmittelbarer Nähe sie sich befinden (Gangart, taubes Gestein). Letzteres besteht aus Kieselsäureanhydrid, Erden (besonders Kalk), ferner Thonerde, meistens Verbindungen derselben unter einander (Silicaten). Die Erze enthalten häufig auch Wasser und führen mitunter (z. B. der Kupferschiefer) fossile Pflanzen- und Thierreste (Bitumen). Sie werden bergmännisch gewonnen und gefördert. Die Metalle finden sich in den

Erzen niemals ganz rein. Hauptsächlich sind sie: a) (Nicht häufig) unverbunden, frei von grösseren Mengen anderer Grundstoffe, gediegen [oft: Gold, Platin; selten: Silber, Kupfer, Wismuth]. Sie kommen dann meistens in kleinen Körnern, selten in Klumpen (Gold, Kupfer) vor, in der Regel zusammen mit anderen Metallen in Gesteinen der ältesten Formationen oder deren zertrümmerten, mechanisch zerkleinerten und später wieder abgelagerten und angeschwemmten Theilen (Seifen). b) (Meist) chemisch verbunden mit anderen Elementen. Sie bilden dann meistens in verschiedenen Formationen Lager, Spaltenausfüllungen (Gänge, Stöcke), Imprägnationen u. s. w., finden sich mitunter auch secundär im angeschwemmten Lande. Sie sind verbunden α) mit Sauerstoff (meistens), zu Oxyden, wasserhaltig oder wasserfrei und (selten) zu Salzen von Sauerstoffsäuren, [Erze von Eisen, Zinn und zum Theil Zink]; oder β) mit Schwefel, als einfache und höhere Schwefelmetalle [Erze von Kupfer, Blei, Antimon, Quecksilber, Zink, Silber, sog. Kiese, Glanze, Blenden und Sulfosalze]. Seltener sind sie verbunden mit γ) Arsen oder δ) Antimon, am seltensten mit ε) Halogenen. Mitunter ist ein Metall mit mehreren der genannten Elemente gleichzeitig verbunden. — Die Benennung der Erze geschieht meist nach dem werthvollsten oder vorherrschenden Metall, welches sie enthalten (z. B. Silbererz).

Gewinnung der Metalle (Hüttenkunde, Metallurgie). **Uebersicht.** Die Gewinnung zerfällt in 1) die Beseitigung des grössten Theiles der dem Erz mechanisch beigemengten, nichtnutzbaren Bestandtheile (Gangart), welche sich mechanisch durch die sog. Aufbereitung ermöglichen lässt (mechanischer Theil) und in 2) die Trennung des Metalles von den mit ihm chemisch verbundenen Elementen, die nur auf chemischem Wege gelingt (eigentlicher Hüttenprocess).

1) *Mechanischer Theil* (Aufbereitung). Die Beseitigung der Gangart geschieht bei grösseren Stücken mit der Hand, bei kleineren durch das sog. Siebsetzen, bei den Stücken kleinster (unter 1 Mm.) Korngrösse durch Schlämmen und Verwaschen. Die letzten beiden Operationen werden gegenwärtig allgemein durch mechanische Apparate ausgeführt.

Siebsetzen. Dem eigentlichen Siebsetzen geht voraus 1) ein Zerkleinern des Erzes durch Pochwerke, Walzwerke, Mühlen u. s. w., 2) ein Reinigen des Erzkleins von beigemengten erdigen, lettigen Bestandtheilen (Abläutern), 3) ein Trennen desselben nach der Korngrösse, welches meist in beweglichen Sieben, und zwar in Siebtrommeln, geschieht. Das eigentliche Siebsetzen, d. h. die Sonderung der schon nach Korngrösse getrennten Erzkörner nach dem specifischen Gewichte geschieht in kastenartigen Apparaten mit Hülfe von durch Kolben in gewissen Pausen emporgepresstem Wasser, welches die auf einem Sieb liegenden Massen hebt; dieselben sondern sich beim Niederfallen nach dem spec. Gewicht. — Das Schlämmen und Verwaschen macht zur Erzeugung einer sog. „schlammgerechten" Trübe eine nochmalige Zerkleinerung der Massen in Pochwerken oder Mühlen nöthig. Diese feine Masse wird nun in Gräben u. s. w. (s. Setzwerk S. 6) geschlämmt, d. h. darin mit Hülfe eines sich constant durch die Apparate bewegenden Wasserstromes so weit wie möglich nach dem spec. Gewicht gesondert und darauf auf sog. „Herden" verwaschen. Die letzteren bestehen aus geneigten Ebenen (Kehr- und Plannenherd) bezhgw. sich nach der Mitte zu konisch erhebenden oder vertiefenden drehbaren Scheiben (Trichter-, Rundherde). Man bringt das in Wasser schwebende Feinerz (die Trübe) auf den höchsten Theil des Herdes, auf dem sich dann beim Herabfliessen die schwereren Theile absetzen und bei Rund- oder Trichterherden durch maschinell bewegte Bürsten in besondere Behälter gebracht werden, während die leichteren „unhaltigen" Theilchen mit dem Wasser von der Scheibe abfliessen. [Der Stossherd, an Stelle der anderen Herde wohl in Gebrauch, verbindet mit diesem Princip dasjenige der grossen Trägheit specifisch schwerer Massen.]

2) *Chemischer Theil* (eigentlicher Hüttenprocess). Die Absonderung des Metalls von den mit ihm verbundenen Bestandtheilen geschieht entweder a) (bei sehr hoher Temperatur, auf sog. trockenem Wege) dadurch, dass man in einem Schmelzprocesse die Begleiter des Metalles durch Stoffe von ihm entfernt, welche zu denselben grössere Verbindungsneigung besitzen, z. B. $MO + C = M + CO$; oder b) (in der Regel bei niedriger Temperatur, auf nassem Wege) dadurch, dass man das Metall durch chemische Umsetzungen in lösliche Form bringt und aus der Lösung dann als solches fällt. Schwefelkupfer wird z. B. durch Rösten in Kupfersulfat übergeführt, dieses durch Wasser ausgelaugt und aus der Lösung das Kupfer mittelst Eisen gefällt. Oft verwendet man auch c) die Verfahren auf trockenem und nassem Wege nebeneinander. — Das Ausbringen auf nassem Wege ist (meist) vollständiger, aber kostspieliger als das auf trockenem Wege. Neuerdings erstrebt man jedoch durch zweckmässige Anordnungen und Apparate, durch Verwer-

thung der Abfälle den ausgiebigeren nassen Weg zu ermöglichen.

Beim Verfahren auf trockenem Wege handelt es sich um 1) Beseitigung der durch die Aufbereitung nicht entfernten Menge von Gangart, 2) um die Absonderung des auszubringenden Metalles von den übrigen mit ihm verbundenen, nichtmetallischen und dem grössten Theile der metallischen Elemente, 3) (erforderlichenfalls) um die Trennung der bei (2) etwa nicht entfernten, verunreinigenden Metalle (Raffination).

1) Entfernung der Gangart. Die letztere besteht wesentlich aus Kieselsäureanhydrid (Quarz), Silicaten, Carbonaten, Sulfaten (seltener Haloidverbindungen) des Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Bariums, Mangans und Eisens, seltener der Alkalien. Es herrschen in ihr entweder die basischen oder die sauren Bestandtheile vor. Man beseitigt dieselben fast stets gleichzeitig mit der Trennung des Metalles von den mit ihm verbundenen Grundstoffen (s. u.) beim Schmelzprocesse und zwar dadurch, dass man sie in ein leicht schmelzbares Silicat (Schlacke, s. S. 145) in der Art überführt, dass man bei basischer (z. B. kalkiger) Gangart saure (z. B. quarzige), bei saurer (quarziger) kalkige Flüsse zusetzt. — Die Schlacke soll nicht nur a) die Gangart und schädliche metallische Beimengungen beseitigen, sondern auch b) das abgeschiedene Metall dadurch, dass es dasselbe umhüllt, vor der es leicht wieder oxydirenden Gebläseluft schützen, c) eine dünne Schmelze bilden, in der die geschmolzenen und zerstreuten Metallmassen sich geschützt vereinigen können (Flussmittel). Zu diesem Zweck muss sie möglichst nahe derjenigen Temperatur schmelzen, bei der die Zerlegung der Metallverbindung stattfindet. Schmilzt sie vorher, so wird leicht Metall unter Bildung von Silicat verschlackt, schmilzt sie nachher, so findet das abgeschiedene Metall nicht den erforderlichen Schutz und kann sich nicht gehörig absetzen. Sie muss ferner dem Volumgewicht nach von dem Metalle verschieden (leichter) sein, um sich nachher leicht von ihm trennen und oberhalb desselben ansammeln zu können.

2) Absonderung des Metalles von dem mit ihm verbundenen nichtmetallischen und dem grössten Theile der metallischen Elemente. a) Aus Sauer-

stoffverbindungen (Eisen-, Zinn-, aus Oxyden bestehenden Zinkerze). Dieselbe geschieht mittelst Kohlenstoff (Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, Cyan und Cyanverbindungen): $\acute{M}O + C = \acute{M} + CO$. Bei Metallsalzen kann die Abscheidung des Metalles bezhgw. die Zersetzung des Salzes durch Glühen für sich oder mit Kohle, mit Schwefelmetallen u. A. geschehen. Die Abscheidung des Metalles b) aus geschwefelten Erzen (Blei-, Antimon-, Quecksilber-, Kupfer-, Nickel-, Silbererze, ein Theil der Zinkerze) geschieht meist entweder α) durch Fortnahme des Schwefels mittelst eines Stoffes, der zu ihm grössere Verbindungsneigung besitzt, als der Schwefel zu dem betreffenden Metalle, z. B. Eisen, Kalk (Niederschlagsarbeit). Dabei bildet sich eine unvermeidliche Doppelverbindung des neu entstandenen Schwefelmetalles mit noch nicht zersetztem, im Erz enthaltenen (Stein, Lech, s. u.). Oder sie geschieht β) durch Oxydation des Schwefels mittelst atmosphärischen Sauerstoffs und Vertreibung der Schwefelsauerstoffverbindungen (Röstarbeit). Im letzten Falle scheidet sich nur bei der Verhüttung des Quecksilbers das Metall gleich als solches ab, überall sonst wird dasselbe dabei oxydirt und erheischt daher noch eine Trennung vom Sauerstoff (Reduction). Diese vollzieht man wie oben entweder durch Kohlenstoff, Kohlenoxyd u. s. w. (Röstreduction) oder durch den Schwefel eines zu diesem Zwecke beim Oxydiren unzersetzt gelassenen Theiles Schwefelmetall oder Sulfat (Röstreaction), z. B. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$; $PbS + SO_2 . O_2Pb = Pb_2 + 2SO_2$.

Einige Metalle sind in ihren Erzen mitunter in so geringer Menge enthalten (z. B. Schwefelerze des Kupfers), dass der eigentlichen Abscheidung eine Ansammlung vorangehen muss. Man erzeugt daher zunächst ein an Schwefelmetall reiches Hüttenproduct (Lech oder Stein), nach Rammelsberg ein isomorphes Gemisch von Schwefelmetallen, meist aus Eisensulfid mit dem Sulfid des zu gewinnenden Metalles bestehend, und gewinnt dann aus diesem das Metall durch reducirend-solvirende Schmelzung.

Ist das Metall c) mit Arsen oder d) mit Antimon verbunden (z. B. mitunter Nickel), so geschieht die Zerlegung ähnlich der der Schwefelmetalle am wirksamsten durch wiederholte oxydirende und reducirende Behandlung. Dabei bilden sich dem „Stein" entsprechende, aus Arsenmetall bestehende Zwischenproducte, „Speisen", in welchen gleichfalls eine

Concentration des Nickels stattfindet. — Bei der Verhüttung von Schwefelmetallen ist mit der Metallgewinnung häufig eine Gewinnung von Schwefel als Schwefligsäureanhydrid bezhgsw. Schwefelsäure, bei der von Arsenverbindungen in der Regel eine solche in Gestalt der Sauerstoffverbindungen des Arsens verknüpft.

Auf Grund der Art ihrer Abscheidung sind die Metalle im speziellen Theile dieses Abschnittes in folgender Weise gruppirt: I. Verhüttung oxydischer Erze: Eisen, Zinn, Zink. II. Verhüttung geschwefelter Erze a) ohne vorangehende Concentration: Zink, Blei, Antimon, Quecksilber, b) mit vorangehender Concentration: Kupfer, Nickel (Silber). III. Verhüttung regulinischer Erze: Wismuth, Silber, Gold, Platin.

3) Die Reinigung der Metalle von kleinen Mengen fremder Bestandtheile (Raffination) kann, wenn der Schmelzpunkt der zu trennenden Metalle ein verschiedener ist, durch Ausschmelzen der leichter schmelzbaren Bestandtheile (Aussaigern) geschehen. Unterscheiden sie sich hinreichend stark durch ihre Verbindungsneigung zu Sauerstoff, so wird das leichter oxydirbare durch Wasserdampf, den man unmittelbar in das Metallbad leitet oder durch Eintauchen von grünem Holz in demselben entwickelt (Polen), an Sauerstoff gebunden und von der Oberfläche, wo es sich ansammelt, abgehoben und so getrennt.

Die Edelmetalle werden häufig aus Legirungen mit Metallen, namentlich Blei und Kupfer, in denen sie sich bei der Gewinnung der letzteren angesammelt haben, gewonnen. Dies geschieht meist dadurch, dass man solche Legirungen mit Metallen wie Blei und Zink, zu denen die Edelmetalle grosse Verbindungsneigung besitzen, zusammenschmilzt, darauf in der abgeschiedenen neuen Legirung die unedlen Metalle oxydirt und dadurch entfernbar macht, oder aber, wie in neuerer Zeit mehrfach, unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Ausführung der am allgemeinsten benutzten Operationen: Oxydations- und Reductionsprocesse. Die *Oxydationen* (Röstungen) werden mit oder ohne Einschichtung von Brennstoff entweder in freien „Haufen“, oder in, an allen oder mehreren Seiten von niederen Mauern umgebene Stätten (Herdöfen, Stadeln), oder in Flammöfen vorgenommen. In neuerer Zeit verwendet man meistens Schachtöfen, welche eine gleichzeitige Gewinnung des bei der Röstung etwa entstandenen Schwefligsäureanhydrids und eine Brennstoffersparniss gestatten. Für Erze in Stückform wer-

den allgemein grössere oder kleinere, reihenförmig nebeneinander gebaute Schachtöfen (bei Röstung schwefelhaltiger Erze „Kilns" genannt), die häufig mit drehbaren Roststäben von quadratischem, besser von ovalem Querschnitt versehen sind, benutzt. Dadurch ist der Zug regulirbar, man kann den Ofen leicht in untergeschobene Karren entleeren und das Material ohne Schwefligsäureverlust nachfüllen. Es bedarf nur zur Entzündung Brennstoff. Feinkies und pulverförmige Hüttenproducte (Schlieg) werden gemeinsam mit den Stücken (viel Verlust) oder mit Thon zu Klutten geformt, oder durch theilweise Vitriolbildung zusammengekittet [man macht das feingepulverte Material mit Wasser an, formt es aus und trocknet die Stücke] und dann geröstet (England). Man bewegt es auch wohl in meistens mehretagigen Flammöfen (Fortschaufelungsöfen) der Flamme entgegen, erzielt dabei aber sehr verdünntes und unreines Schwefligsäureanhydrid, welches daher in der Schwefelsäurefabrikation nicht benutzt werden kann. Jetzt wird (in Frankreich) der Feinkies auf, im oberen Theile des Stückkiesbrenners befindlichen, Platten ausgebreitet, von dem emporsteigenden heissen Schwefelsäureanhydrid bestrichen und abgeröstet. Die Platten sind abwechselnd mit schon einmal geröstetem und frischem Material beschickt, so dass die von diesem entwickelte Wärme die Abröstung jenes vervollständigt (Perret). In England wird (neuerdings) der Feinkies in einem runden, thurmförmigen, mit eingefügten Platten etagenartig ausgesetzten Ofen durch ein in der Axe desselben liegendes, mit Armen versehenes Rührwerk bewegt und allmählig von Geschoss zu Geschoss durch den ganzen Ofen hindurchgeschafft, dadurch bis auf 1 Proc. gegenüber 3, 4, ja 7 Proc. bei anderen Constructionen abgeröstet. Gleichzeitig gelangt aber auch viel Flugstaub in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik. Derselbe muss durch einen den Gasen und Dämpfen entgegengeführten Regen beseitigt werden. Die Gase erleiden dadurch so viel Wärmeverlust, dass sie nicht zur Concentration von Schwefelsäure (s. d.) benutzt werden können (Mac Dougal). — In Deutschland sind sehr verbreitet der Gerstenhöfersche Schüttofen und der Rutschofen von Hasenclever und Helbig. In ersterem (Fig. 27 und 28) rieselt in einem etwa 5 M. hohen, mit kleinen, auf thönernen Erzträgern ruhenden Prismen (f) von feuerfestem Thon ausgesetzten Schachtofen (A Fig. 27 und 28) durch ein, die Eintrittsöffnung verschliessendes Walzenpaar regulirt, das Material von Bank zu Bank allmählig hinab, wird durch das ihm empor entgegenströmende heisse Schwefligsäureanhydrid und die dasselbe begleitende Luft abgeröstet und, unten angekommen, durch eine Schneckschraube (damit kein Schwefligsäureanhydrid entweiche, g) oder einen Schieber oder eine seitliche Oeffnung aus dem Ofen entfernt. Beim Ofen von Hasenclever und Helbig*) rutscht auf geneigten, gleichfalls in einen weiten Schacht etagenartig eingesetzten Platten das Material als ein zusammenhängendes dünnes Band hinab, ihm entgegen strömt gleichfalls heisses Schwefligsäurean-

*) Abbildung s. bei der Schwefelsäurefabrikation.

hydrid und Luft aus einem nebengelegenen Stückkiesbrenner. Die Regulirung des Zuflusses geschieht hier durch Fortnahme von Material

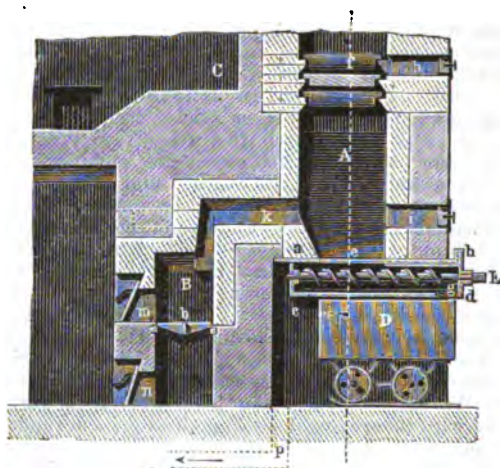


Fig. 27.

an der tiefsten Stelle des Ofens, die durch eine cannellirte Walze verschlossen ist. Bei jeder (durch ein kleines Wasserrad bewirkten) Drehung der letzteren (etwa alle 5 Minuten einmal) wird eine, die Cannellirung ausfüllende Menge von Material aus dem Ofen entfernt. In gleichem Maasse rutscht aus dem zum Verschluss stets gefüllt gehaltenen Trichter frisches Erz nach. Bei der, höhere Temperatur erfordernden Röstung von Zinkblende wird eine einzige sehr grosse (etwa 43 °) geneigte Rutschplatte verwandt, auf welche, um das Band (zur vollständigen Röstung) ausreichend dünn zu erhalten, von 50 zu 50 Cm. Scheidewände beinahe herabreichen, Unter derselben ziehen Feuergase empor, welche bereits eine Muffel umspielt und vorher einen Herd geheizt haben, in denen das von der Platte kommende Material (zum Zweck der Verhüttung) todtgeröstet wird. Ueber ihr steigen die aus

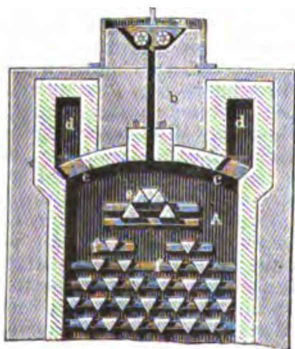


Fig. 28.

der Muffel entweichenden heissen, an Schwefligsäureanhydrid armen Gase (Luft) in einem Schneckengange empor, um abzurösten und sich dabei anzureichern. Neuerdings bürgert sich auch der Walter'sche Ofen in Deutschland, Frankreich und England ein. Er gestattet die Verwendung von Abfällen, Graupen, Pulver ohne Zuhülfenahme einer Feuerung selbst ohne gleichzeitige Abröstung von Stückkies (welche die Oefen von Perret und Hasenclever u. Helbig verlangen). Die Construction gleicht der der Stückkiesbrenner (Kilns), nur sind die beweglichen quadratischen Roststäbe dichter gestellt und werden durch ein Hebelwerk auf einmal gedreht und dadurch geöffnet. Für feinstes Material dreht man nur die halbe Anzahl der Stäbe, für weniger feines die ganze. [Ruhelage: ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇. Die halbe Anzahl der Stäbe gedreht: ◇ □ ◇ □ ◇ □ ◇ □ ◇ □. Alle Stäbe gedreht: □ □ □ □ □ □ □ □ □ □]. In der Regel sind 9 Oefen, jeder von 3 Qm. Grundfläche unmittelbar an einander gebaut. Die Roste werden 15 Cm. hoch bedeckt. Sollen die Oefen mit Stückkiesbrennern verbunden werden, so ist die Anwendung eines kleinen Ventilators erforderlich. In 24 Stunden werden 7—10000 Cbm. mit 42 Proc. Schwefel auf $3^1/_2$ Proc. abgeröstet. Die Anlagekosten betragen 15—20 Proc. mehr als für gewöhnliche Kilns.

Die *Reductionen* erfordern in der Regel hohe Temperaturen (1200—1400° C.), die sich mitunter, z. B. in der Stahlfabrikation, auf 2000° C. steigern. Man erzielt diese (S. 23) erforderlichenfalls durch Anwendung von Brennstoffen von hohem pyrometrischen Wärmeeffect (Holzkohle und Koks), gepresste, zum Theil vorgewärmte Luft (Winderhitzung) und durch Anlage geeigneter Oefen.

Die Winderhitzung wird entweder in gusseisernen, von aussen geheizten Röhrenapparaten oder in der Weise ausgeführt, dass Gicht- oder Generatorgase in einem mit feuerfestem Material [feuerfesten Steinen (Siemens), Scheidewänden (Whitwell)] ausgemauerten Raum zum vielfachen Hin- und Herziehen gezwungen und dabei durch zugelassene Luft verbrannt werden. Durch diesen Raum wird, nachdem er so erhitzt worden ist, nach einer Weile die zu erwärmende Luft gepresst, während jetzt die Gase in einem zweiten, diesem ganz entsprechenden Apparate verbrannt werden. Es sind stets mindestens zwei solcher Räume vorhanden, damit einer immer durch Verbrennung der (Gicht-) Gase erhitzt werde, der andere zu gleicher Zeit seine Wärme auf die Gebläseluft übertragen könne und so keine Unterbrechung eintrete. — Am beliebtesten ist das System von Whitwell, weil es neben hohem Effect eine bequeme Reinigung der Heizapparate gestattet.

Von den *Oefen* werden am häufigsten verwandt Schacht- und Flammöfen; Herdöfen benutzt man nur vereinzelt in der Stabeisen- und Kupferfabrikation, Gefässöfen bei De-

stillationen (Zink, Quecksilber, Antimon, Arsen). — Schachtöfen erfordern reinen Brennstoff (Koks, Holzkohle), weil derselbe mit dem Erz bezhgw. Metall in steter Berührung ist, ferner gepresste Luft, gestatten aber auch bessere Ausnützung des Brennstoffes und liefern anhaltend höhere Temperaturen. Beim Betrieb in Flammöfen kommt hauptsächlich nur die strahlende Wärme zur Geltung; sie erfordern eine Esse, gestatten aber die Verwendung von schlechterem Brennstoff, bedürfen vielfach keines Gebläses und sind leichter zu übersehen. Man kann in ihnen stets durch vollständige und durch unvollständige Verbrennung des Brennmaterials nach Belieben eine oxydirende oder reducirende Wirkung der Flamme hervorbringen. — Man benutzt wesentlich drei Arten von Schachtöfen. Dieselben sind dadurch unterschieden, dass a) die geschmolzene Masse entweder ganz innerhalb des Ofens, im unteren Theile des Schachtes angesammelt und von dort von Zeit zu Zeit abgelassen, abgestochen wird (Tiegelöfen, Fig. 12, S. 33), oder b) fortwährend durch eine oder zwei Oeffnungen im untersten Theile des Schachtes (Augen) nach einem oder zwei ausserhalb des Ofens gelegenen Tiegeln abgelassen (Spuröfen, Fig. 29), oder c) zum Theil ausserhalb, zum Theil innerhalb des Ofens angesammelt wird (Sumpföfen, Fig. 30). Im letzteren Falle muss man das Metall von Zeit zu Zeit in einen sog. Stechherd abstechen. — Schachtöfen, aus denen die Schlacke durch ein immer offenes Loch fortwährend in dem Maasse abfliesst, als sie gebildet wird, während das Metall sich im Innern ansammelt, heissen Oefen mit „offener Brust“, solche, aus denen Schlacken und Metall gleichzeitig periodisch abgestochen werden, Oefen mit „geschlossener Brust“.

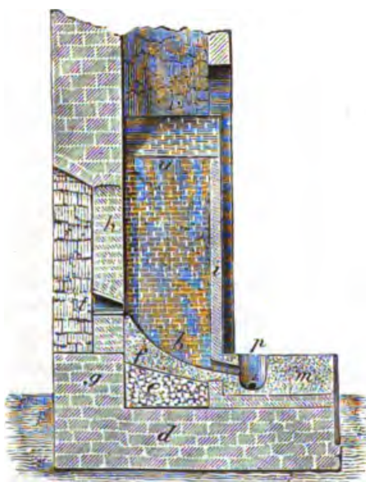


Fig. 29.

Alle Heizapparate für metallurgische Zwecke sind aus feuerbeständigem Material gefertigt.

Um den Gang im Ofen zu einem gleichmässigen zu machen, werden reichere und ärmere Erze gemischt (gattirt). Die Vermischung des Erzes mit denjenigen Hülfsstoffen (Zuschlägen, z. B. Kohle, Eisen, Schlacke bildenden Stoffen und Flussmitteln), welche mit ihm in Reaction treten und die Abscheidung des Metalles bewirken sollen, heisst: das Beschicken, die auf einmal in den Ofen eingegebene Menge: Gicht oder Charge, die in einer bestimmten Zeit (in der Regel 12—24 Stunden) verarbeitete Menge: die Schicht.

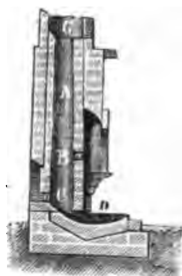


Fig. 30.

Chemische Aufsicht. Die analytischen Bestimmungen der Erze, Zwischen- und Hüttenproducte werden analog dem Hüttenprocesse selbst, auf trockenem (meistens) oder auf nassem Wege vorgenommen. Im ersten Falle handelt es sich um eine Verhüttung des Erzes im Kleinen, im zweiten um eine Analyse nach den gebräuchlichen Methoden. — Im Folgenden sollen bei den einzelnen Metallen nur die von den bekannten Verfahren abweichenden erwähnt werden.

1) Eisen.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Eisen. Dasselbe wird am ausgedehntesten von allen Metallen verwandt, weil es sich in verschiedenen, besonders in drei Verhältnissen mit andern Elementen, namentlich mit Kohlenstoff, legiren oder verbinden lässt und in jeder dieser Verbindungen (Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl) andere sehr werthvolle Eigenschaften besitzt, weil es ausserdem in leicht verhüttbarer Form (mit Sauerstoff verbunden) massenweis vorkommt. [Reines Eisen ist unschmelzbar, weich und nicht zähe genug, um sich verarbeiten zu lassen, daher unbrauchbar.] Schattenseiten des Eisens sind seine Leichtangreifbarkeit durch atmosphärische und andere Einflüsse und sein hohes spec. Gewicht. Es findet auch Verwendung zur Herstellung

anderer Erzeugnisse, z. B. Eisenvitriol, Blutlaugensalz, Berlinerblau.

Wenn der Kohlenstoff bei der Behandlung der Eisenarten mit Säuren ungelöst zurück bleibt, so bezeichnet man ihn als graphitartig oder mechanisch beigemengt, wenn er unter Bildung von Kohlenwasserstoffen theilweise verschwindet, nennt man ihn chemisch gebunden. Der im Eisen graphitartig enthaltene Kohlenstoff ist immer vorher chemisch gebunden gewesen, daher durch Abscheidung aus letzterem entstanden. -- Die chemische Constitution des Kohlenstoffeisens ist trotz lebhafter Discussion darüber noch nicht erschlossen. Sie wird sich voraussichtlich auch nur durch im Grossen ausgeführte synthetische Versuche erforschen lassen, da das Roheisen nicht die zur Untersuchung erforderliche Reinheit besitzt. (S. nebenstehende Tabelle.)]

Das graue Roheisen wird, weil es billig, dünnflüssig, leicht bearbeitbar ist und die Formen scharf ausfüllt, zum Giessen (Gusseisen), das weisse, zum Giessen ungeeignete, weil es seinen Kohlenstoff in leicht entfernbarer Form enthält zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl verwandt (Frischereiroheisen). Schmiedeeisen dient, weil es sehr fest, dabei weich, zähe, geschmeidig und schweissbar ist, zu Gegenständen, welche grösste Festigkeit erfordern (Bänder, Reife, Schienen u. dergl.) Stahl wurde früher, weil er die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens in sich vereinigte, ja erhöhte und durch das „Härten" (mehr oder weniger rasche Abkühlung) nach Belieben mehr Eigenschaften von diesem oder jenem annahm, zugleich aber sehr theuer war, nur zur Fabrikation von Instrumenten und Werkzeugen benutzt. Neuerdings verdrängen billigere, wenn auch weniger vorzügliche Stahlsorten (Massenstahl) mehr und mehr das weniger harte und darum abnutzbarere Schmiedeeisen. [Eisenbahnschienen mit Kopf von Stahl halten zehnmal so lange und sind nur 10—12 Proc. theurer als schmiedeeiserne. Die Massenstahlproduction hat sich in Deutschland seit 1860 nahezu auf das Siebenfache erhoben. Sie betrug 1871 175000 T. und übertraf die von England um 50000 T., die von Frankreich um mehr als 100000 T.]

Statistik. 1874 wurden etwa 12500000 T. Roheisen im Werthe von 2460 Mill. M. erzeugt. [Diese Masse würde in Gestalt eines Schienengleises die Erde dreimal umgürten.] Davon lieferte Grossbritannien etwa die Hälfte, Nord-Amerika ein Fünftel, Frankreich ein Zwölftel, das deutsche Reich etwa ein Achtel. [Im letzteren wurden in 159 Werken mit 253 Oefen und 20250 Arbeitern mit 1350000 T. Koks und 50000 T. Holzkohle, 1300000 T. Roheisen dargestellt (davon zwei

Eigenschaften der Eisenarten.

	Roheisen: weisses oder Frischerei-Roheisen	Roheisen: graues oder Giesserei-Roheisen	Stahl	Schmiedeeisen oder Stabeisen
Aussehen	silberweiss, glänzend	hell- bis dunkel-schwarzgrau	lichtgrauweiss, nicht sehr glänzend	weissgrau, mehr od. wen. glänzend
Textur	grobkörnig		feinkörnig	sehnig
Spec. Gewicht . . .	7,1	7,5—7,6	7,5—8,0	7,6
Kohlenstoffgehalt .	3,5—5,9 Proc.	3,15—5,93 Proc.	0,75—1,80 (durch Bor, Titan, Wolfram theilweis vertretbar)	0,1—0,5
Bindungsweise des Kohlenstoffs . .	vorwiegend chemisch	vorwiegend mechanisch	chemisch und mechanisch	chemisch
Gehalt an anderen Elementen. . . . (Schwefel, Titan, Phosphor, Mangan u. A.)	(reiner) 8—11 Proc.	(weniger rein)	0,03—0,20 Proc.	0,2—0,3 Proc.
Bearbeitbarkeit. .	spröde		spröde u. elast. (härtbar)	elastisch
	(härter) hart	(weniger hart)	hart und weich	weich
	fest (weniger als Schmiedeeisen)		am festesten	fester als Roheisen
	nicht schmiedbar		schmiedbar	
	schmelzbar *) In der Hitze		schwer schmelzbar	
Schmelzpunkt . . .	breiig 1400—1500°	dünnflüssig 1600—1700°	1800°	2100°

Preis für die Tonne Eisenmetall im Erz: 6 M., als Roheisen 60 M., als Gusswaare 180 M., als Stabeisen 200 M., im Blech 220 M., im Draht 420 M., als Gussstahl 540 M., als Messerklingen 30000—42000 M., als feinste Uhrfedern ungefähr 120 Mill. M. (vierhundertmal so theuer wie 1 T. Gold).

*) Manganhaltiges Roheisen (weisses) geht wie das graue Roheisen plötzlich in den vollkommen flüssigen Aggregatzustand über.

Drittel als Frischereiroheisen, ein Siebentel als Stahl-, das übrige als Giessereiroheisen).]

Nebenproducte. Schlacken verschiedenster Art (S. 145).

Rohstoff. Eisenerze und Hüttenproducte, welche das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten.

Fabrikation. Aus dem Rohstoff wird durch Behandlung mit Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen bei hoher Temperatur Roheisen und zwar bei höherer graues, bei niedrigerer weisses erzeugt. Aus letzterem gewinnt man durch Entfernung von Kohlenstoff und der grössten Menge der fremden Elemente mittelst atmosphärischen Sauerstoffs und verschlackender Stoffe Schmiedeeisen. Durch weniger weitgehende Entkohlung sehr reinen, manganhaltigen weissen Roheisens, oder durch Wiedereinführung von Kohlenstoff in Schmiedeeisen, oder durch Verschmelzung von Roh- und Schmiedeeisen erzeugt man Stahl. Die Industrie erstrebt neuerdings behufs billigerer Gewinnung das auch ursprünglich eingeschlagene Verfahren, Schmiedeeïsen und Stahl direct aus den Erzen darzustellen.

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Der Gehalt der *Eisenerze* an 1) Eisen wird entweder a) auf trockenem Wege (Nachahmung des Gewinnungsverfahrens im Grossen) oder b) auf nassem Wege und zwar meist maassanalytisch (mit Kaliumpermanganatlösung) bestimmt. 2) Mangan fällt man bei 50° C. aus der Lösung mit Brom als Superoxydhydroxyd und wägt es als Superoxyd. 3) Der Schwefelgehalt wird entweder durch Oxydation der Probe und Bestimmung des Schwefels als Schwefelsäure (nach Abzug der etwa vorhandenen Menge Schwefelsäure) oder durch Zersetzung des bei der Behandlung des Erzes mit kochender Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung, durch welche man es leitet, bestimmt. 4) Den Schwefelsäuregehalt ermittelt man in der salzsauren Lösung mitBariumchlorid. 5) Phosphor wird als Phosphorsäure, die man zunächst mit Eisenchlorid oder mit Ammonmolybdat aus der salzsauren Lösung fällt, in bekannter Weise bestimmt. **Producte.** In den *verschiedenen Eisensorten* wird 1) der Eisengehalt, 2) der Mangangehalt wie in den Erzen ermittelt. 3) Den Schwefelgehalt bestimmt man gleichfalls wie dort aus der Menge von Kupfersulfid, welches durch den aus der Probe mit Säure entwickel-

ten Schwefelwasserstoff aus einer Kupferlösung gefällt wurde. Oder das zu untersuchende Eisen wird in Brom oder Kupferchlorid (zur Vermeidung einer Gasentwickelung) gelöst, die Lösung oxydirt und die dabei gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Eine sehr schnelle, annähernde Bestimmung ermöglicht Eggertz's colorimetrische Probe: Ein Streifen Silberblech, den man während der Auflösung der Probe in verdünnter Schwefelsäure in letztere hineinsetzt, wird je nach dem Schwefelgehalte schwach violett bis braun gefärbt. 4) Silicium und 5) Phosphor bestimmt man als Kiesel- bezhgsw. Phosphorsäure: Die Probe wird in Salpetersäure oder zunächst, um die Bildung von Siliciumwasserstoff zu vermeiden, in Brom gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, stark erhitzt, mit Natriumcarbonat geglüht, darauf Natriumsilicat und -phosphat mit Wasser ausgezogen, mit Salpetersäure angesäuert, wieder zur Trockne gebracht und erhitzt. Beim Behandeln mit Wasser bleibt bekanntlich das Kieselsäureanhydrid zurück, Phosphorsäure geht in Lösung. Beide werden in gewöhnlicher Weise bestimmt. 6) Kohlenstoff. Die Menge des bei der Behandlung mit Säuren nicht angegriffenen graphitartig gebundenen findet man durch Auflösen der Probe in kochender Salzsäure. Es bleibt dabei neben dem Kohlenstoff Kieselsäure und eine humusartige Substanz zurück. Die letzteren beiden lassen sich mit verdünnter Natronlauge beseitigen. Der Kohlenstoff wird durch Wägung, genauer durch Verbrennung und Wägung des dabei gebildeten Kohlensäureanhydrids als Kaliumcarbonat bestimmt. Die Menge des bei der Behandlung mit Säuren theilweise in Gestalt von Kohlenwasserstoffen verflüchtigten, chemisch gebundenen Kohlenstoffs findet man durch Abzug des graphitartigen von der Gesammtmenge. Die Gesammtmenge wird ermittelt (es giebt dafür zahlreiche Vorschläge) durch Auflösen des Eisens in Brom oder Kupferchlorid, wobei aller Kohlenstoff zurückbleibt und durch Verbrennung nachher bestimmt werden kann. Sehr rasch und auf 0,01—0,02 Proc. genau wird (namentlich für Stahlsorten) der Gehalt colorimetrisch nach Eggertz ermittelt: Eisen in chlorfreier Salpetersäure von 1,2 Volgew. aufgelöst, scheidet ein die Säure um so dunkler färbendes, Kohlenwasserstoff enthaltendes Product ab, je mehr Kohlenstoff es enthielt.

Man löst ein bestimmtes Gewicht der Probe (von innerhalb gewisser Grenzen bleibender Korngrösse) in einer bestimmten Menge Salpetersäure von vorgeschriebener Concentration und vergleicht nach dem Aufhören der Gasentwickelung (nach 2—3 Stunden) die Farbe der abgekühlten und vom Ungelösten getrennte Lösung in der Weise mit einer Normallösung, dass man zur ersten so lange Wasser titrirt, bis die Farbe der letzteren genau erreicht ist. Die Normallösung wird, da sich die Farbe einer Stahllösung ändert, durch Auflösen von gebranntem Zucker in gleichen Theilen Wasser und Alkohol hergestellt. — Die Probe gestattet nicht, Stahlsorten verschiedenen Ursprungs zu vergleichen. Sie ist namentlich auf den schwedischen Bessemerhütten in Gebrauch. Man hat auch (Blodget-Britton) eine ganze Reihe von verschieden nuancirten Normallösungen (von gebranntem Kaffe in Alkohol) zum Vergleich mit der zu untersuchenden Probe hergestellt.

I. *Roheisen.*

Erzeugnisse und Verwendung. Haupterzeugniss: Roheisen. Dasselbe ist spröde, grobkörnig, enthält 2,5 — 5,9 Proc. Kohlenstoff, 8—11 Proc. andere Elemente, welche aus dem Erz oder den Zuschlägen (z. B. Frischschlacke) stammen.

Davon sind Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan, Kupfer, Zinn in grösserer, Arsen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Nickel, Cobalt, Titan, Chrom, Vanadin in kleinerer Menge vorhanden. Mit Ausnahme des Mangan beeinträchtigen sie die Festigkeit des Eisens. Die positiven unter ihnen, namentlich Mangan (und Kupfer) vertreten wahrscheinlich das Eisen, die negativen, namentlich Silicium, Arsen, Phosphor, Schwefel, Chrom, Wolfram, Vanadin, Titan, Zinn den Kohlenstoff, in der das Roheisen darstellenden Kohleneisenverbindung. Das Silicium ist vielleicht wie der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Bindungsformen im Eisen vorhanden.

Weisses Roheisen ist silberweiss und glänzend (spec. Gew. 7,1). Es wird, weil es reiner von fremden Elementen als das graue Eisen ist, weil es allen Kohlenstoff (3,5—5,9 Proc.) chemisch gebunden, d. h. durch Oxydation leicht entfernbar enthält, weil es bei seinem Schmelzpunkt (1400—1500° C.) in der Regel (s. Anmerkung S. 157) breiförmig ist, zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl (Frischereiroheisen) verwandt. [Es ist als Gusseisen nicht zu verwenden, weil es nicht dünnflüssig ist, mit stumpfen Ecken und concaver Oberfläche erstarrt und sich wegen seiner Härte schlecht verarbeiten lässt.]

Die beste, an chemisch gebundenem Kohlenstoff reichste Art weissen Roheisens ist das Spiegeleisen. Es ist schön krystallinisch, glänzender, härter, bei höherer Temperatur (1500—1600° C.) schmelzend, aber dünnflüssiger und manganreicher (enthält bis

30 Proc. Mangan) als gewöhnliches weisses Eisen. Das Mangan schützt, weil es fast grade so oxydationsfähig wie der Kohlenstoff ist, diesen vor zu rascher Verbrennung. Es erleichtert daher die Darstellung von Stahl (Stahlroheisen). Das Spiegeleisen wird vielfach als eine chemische Verbindung aufgefasst. — Lukige, strahlige und blumige Flossen sind ärmer an chemisch gebundenem Kohlenstoff und Mangan, und dickflüssiger als Spiegeleisen, aber billiger darzustellen als jenes und sehr geeignet zur Darstellung von Schmiedeeisen, Glühstahl und hämmerbarem Gusseisen.

Graues Roheisen ist hell- bis dunkel-schwarzgrau (spec. Gew. 7,5—7,6). Es enthält 3,15—5,93 Proc. Kohlenstoff und wird wegen seiner Dünnflüssigkeit (Schmp. 1100—1200° C.), weil es die Formen scharf und rein ausfüllt und weich genug zum Bearbeiten (Feilen, Bohren, Hobeln, Drehen u. s. w.) ist, zum Giesen (Giessereiroheisen) verwandt. Weil es fast allen Kohlenstoff (2,75 — 3,75 Proc.) mechanisch gebunden, daher schwierig entfernbar und meistens mehr fremde Elemente enthält als das weisse Roheisen, so ist es ungeeignet zur directen Erzeugung von Schmiedeeisen und Stahl.

Da, wo Schmiedeeisen aus grauem Roheisen dargestellt wird (beim sog. deutschen Frischen und beim Bessemerprocess), verwandelt man es innerhalb des Herganges vorher in weisses („feint" es).

Die besondere Brauchbarkeit des grauen Eisens liegt in seiner Dünnflüssigkeit, seiner Ausdehnung in der Nähe des Erstarrungspunktes, seinem geringen Schwindemaass, seiner spec. Capillarität, seiner Dichtigkeit, seiner mit Festigkeit verbundenen Weichheit, seinem hohen Schmelzpunkte, und seiner hohen spec. Wärme.

Nach Rammelsberg ist die Verschiedenheit von grauem und weissem Roheisen durch die Verschiedenheit der in denselben enthaltenen isomorphen Mischungen der regulär-krystallisirenden Hauptbestandtheile des Eisens: Eisen, Kohlenstoff, Silicium und Phosphor bedingt.

Eine Legirung beider Eisenarten: halbirtes oder Forelleneisen liefert härtere aber dichtere Gussstücke, und kommt, weil die Erzeugungstemperatur eine niedrigere ist, billiger zu stehen als graues Giessereieisen.

Einfluss der fremden Elemente im Roheisen. 1—2 Proc. Silicium unterstützen beim Frischen die Abscheidung von Schwefel und Phosphor. Silicium ist wegen seines hohen pyrometrischen Wärmeeffectes im Bessemerstahlroheisen erwünscht. Mehr als 2 Proc. machen das Eisen härter und hämmerbarer aber weniger fest. Je höher die Temperatur und die Silicirungsstufe der Schlacke ist, um so mehr Silicium tritt in das Eisen ein. Weisses enthält daher weniger ($^1/_2$ Proc.) als graues (2,5 Proc.) Die Aufnahme von Kohlenstoff wird durch seine Gegenwart erschwert. — Schwefel nimmt

dem Eisen Festigkeit und verschlechtert seine Giessbarkeit. Schwefelhaltiges Eisen schmilzt leichter, bleibt aber dickflüssig und erstarrt schneller. Schwefel wirkt der Aufnahme von Kohlenstoff und der Ausscheidung desselben als Graphit entgegen. Graues Eisen enthält selten mehr als 0,5 Proc., weisses selten über 0,05 Proc. — Phosphor macht das Eisen dünnflüssiger, härter, erhöht die Schärfe der Umrisse (er ist daher nicht schädlich im Gusseisen), beeinträchtigt aber, wenn der Gehalt an ihm mehr als 0,5 Proc. beträgt (weisses Eisen enthält daher nicht mehr) die Festigkeit und Elasticität. Ein Phosphorgehalt ist für Kunstgusswaaren, welche scharfe Umrisse erfordern, sehr erwünscht (Raseneisenstein scheint zur Herstellung solchen Eisens besonders geeignet). Für Maschinentheile, welche Stösse auszuhalten haben, oder weitere Bearbeitung (Abdrehen u. s. w.) erfordern, ist die Gegenwart von Phosphor der grösseren Härte und geringeren Haltbarkeit wegen nachtheilig. Hohe Temperatur unterstützt den Eintritt des Phosphors. — Aehnlich dem letzteren wirkt Arsen. — Mangan (Roheisen enthält etwa 4 Proc.) reinigt beim Frischen das Eisen, indem es Schwefel, Silicium und Phosphor unter Bildung von binären Verbindungen und Salzen verschlackt, das Eisen dadurch dichter, fester und schwerer schmelzbar macht. Es ist daher im weissen Eisen sehr erwünscht, nicht so im grauen, (weil es härter macht). Es unterstützt die Aufnahme von chemisch gebundenem Kohlenstoff. [Ist im Erze das Mangan als Oxydul vorhanden (z. B. im Spatheisenstein), so wirkt man seiner Verschlackung (zu der es sehr geneigt ist) bei der Darstellung durch Rösten der Erze (Bildung von schwieriger versalzbarem Oxydoxydul), durch kalkhaltige Zuschläge (Vorbeugung der Verschlackung), durch hohe Temperatur (zur Reduction), durch möglichst innige Berührung von Mangan und Eisen, (weil das letztere die Reduction des ersteren vermittelt) entgegen: 1) $MnO + FeO + C = Fe + CO + MnO$; 2) $MnO + Fe = Mn + FeO$; 3) $FeO + C = Fe + CO$.

Nebenproducte (bezhgsw. Abfall). 1) Schlacken, wesentlich Calciumsilicate. Sie werden verwandt zur Herstellung von Bausteinen, in gröblich zerkleinertem Zustande zur Portlandcement-Fabrikation, versuchsweise als Zusatz in der Glasbereitung, zur Gewinnung von Alaun u. A. [Zur Darstellung von Bausteinen presst man die Schlacken in geeignete Formen oder lässt sie in kaltes Wasser fliessen, wodurch Granalien entstehen, die nachher gemahlen werden.] Neuerdings erzeugt man durch Blasen eines Dampfstroms in horizontaler Richtung gegen den aus dem Ofen herunterfallenden Strahl flüssiger Schlacke Schlackenwolle (der Baumwolle sehr ähnlichsehend), welche als schlechter Wärmeleiter zur Umhüllung von Dampfleitungen u. s. w. dient und vor anderen ähnlichen Stoffen den Vorzug hat, dass sie unverbrennlich ist und durch Wasser (warmes wie kaltes) nicht angegriffen wird. — Die grösste Menge der Schlacken wird

nicht weiter benutzt. 2) Gichtgase, bestehend aus Kohlenoxyd (13 Volproc.), wenig Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, Kohlensäureanhydrid (16 Volproc.), Stickstoff (70 Volproc.), wenig Ammoniak (aus dem Cyan gebildet). 29—40 Proc. der Gichtgase sind brennbar. Sie werden zur Erhitzung des Dampfkessels (für das Gebläse), der Gebläseluft, zum Brennen des Zuschlagkalkes, Rösten der Erze u. s. w. verwandt. — Bunsen's und Playfair's Vorschlag, das Ammoniak aus den Gichtgasen durch Absorption mittelst Säure zu gewinnen, hat keinen Eingang gefunden.

Rohstoff. a) Eisenerze, welche das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten (oxydische Erze, Oxydate) mit durchschnittlich 30—40 Proc., nicht unter 15—20 Proc. Eisen. Sie werden namentlich von England, Belgien, Nordamerika, Schweden, Westphalen, Süddeutschland geliefert.

Haupterze: 1) Magneteisenstein FeO,Fe_2O_3 (Russland, Schweden, Norwegen, Nordamerika) Ausbeute: 70—85 Proc.; seiner Dichtigkeit wegen schwierig zu verschmelzen. 2) Hämatit, Rotheisenstein Fe_2O_3 (England, Frankreich, Deutschland) Ausbeute: 50—60 Proc.; besonders zu grauem Eisen geeignet. In krystallisirter Form: Eisenglanz (Schweden, Lappland, Elba) Ausbeute: 60—80 Proc.; gleichfalls besonders zu grauem Eisen geeignet. 3) Spatheisenstein, häufig mit Thon, oder Thon und Kohle verunreinigt, dann Thoneisenstein (Sphärosiderit) bzhgw. Kohleneisenstein genannt. (England [gewinnt daraus $^9/_{10}$ allen Eisens], Frankreich, Deutschland, Nord-Amerika) Ausbeute: 15—40 Proc.; meist manganhaltig, daher vorwiegend zu weissem Eisen verwandt. 4) Brauneisenstein $Fe_2O_3, 3\,H_2O$ (Deutschland, England, Spanien, Sibirien, Brasilien, Nord-Amerika), leicht reducirbar, zu Guss- und Stabeisen verwandt. [5) Gelbeisenstein, ist ocheriger, thoniger Brauneisenstein.] — Aus phosphorreichen und daher zur Verhüttung ungeeigneten Erzen (fast aller Phosphor geht beim Schmelzprocesse in das Eisen) hat man neuerdings den Phosphor mitunter zu entfernen gelernt. In Böhmen werden z. B. die eisenreichen Chamoisite*), welche Aluminiumphosphat enthalten, durch Behandlung mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure davon befreit. Die Phosphorsäure macht man nachher durch Fällung mit Kalk nutzbar, die Thonerde wird auf Alaun (s. d.) verarbeitet.

b) Oxydische Hüttenproducte und Abfälle. 1) Schlacken aus der Schmiedeeisen- und Stahlgewinnung. 2) (Bisher in geringem Umfange) die zur Gewinnung von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation abgerösteten Schwefelkiese (Kiesabbrände, Blue Billy), stets schwefel- und nicht selten auch kupferhaltig (s. d.). [Die

*) Eisenoxydulsilicat mit Eisenoxydulaluminat (63 Proc. Eisenoxydul).

meist Phosphorsäure enthaltenden Frisch- und Puddelschlacken ergeben in der Regel eine geringere Eisenqualität (Schlackeneisen).]

Fabrikation. Uebersicht. Die Darstellung von grauem und weissem Eisen ist nur dadurch unterschieden, dass letzteres bei niedrigerer Temperatur und aus reineren Erzen erschmolzen wird.

Eisen sättigt sich zunächst mit Kohlenstoff; es entsteht weisses Eisen. Bei Erhöhung der Temperatur geht der Kohlenstoff aus dem chemisch gebundenen Zustande in den graphitartigen über. — Weisses Eisen wird in graues durch rasches Umschmelzen, bedeutende Ueberhitzung, allmählige Abkühlung übergeführt. Graues in weisses (gefeint) durch langsames Umschmelzen, geringe Ueberhitzung. [Das Feinen besteht in einem oxydirenden Umschmelzen, um das Silicium zu verbrennen, gleichzeitig einen Theil des Graphits in den chemisch gebundenen Zustand überzuführen und einen anderen zu verbrennen.] Das Verwandeln des grauen Eisens in weisses kann ausserdem auch durch plötzliches Abkühlen (Abschrecken) und durch Glühen auf sog. Bratheerden (letzteres gleichfalls, um Silicium in Kieselsäureanhydrid zu verwandeln) geschehen.

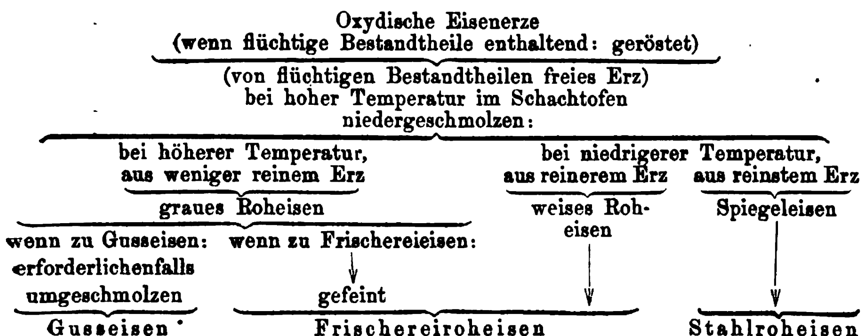
1) Die Erze werden (meistens) geröstet und zwar einmal zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile (Kohlensäureanhydrid, Wasser, Schwefel, Arsen); dann zur Oxydation des durch Verschlackung leicht verlorengehenden Eisenoxyduls zu Oxyd; endlich um sie mürber, poröser und dadurch den reducirenden Mitteln zugänglicher zu machen. 2) Das oxydische Product (häufig das Erz unmittelbar) wird durch Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Cyan (aus dem Stickstoff der Gebläseluft) in einem mittelst Brennmaterial von hoher Heizkraft und (in der Regel gewärmter) Gebläseluft eingeleiteten Schmelzvorgang reducirt, das Eisen mit Kohlenstoff verbunden und geschmolzen ($Fe_2O_3 + C_n = Fe_2C_{n-3} + 3CO$).

Es entsteht bei der Verbrennung schliesslich nur Kohlenoxyd, weil das vor den Formen (s. u.) gebildete Kohlensäureanhydrid sogleich unter Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeht. Später wird Kohlenoxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus den Erzen wieder oxydirt, wobei indessen annähernd ebensoviel Wärme entwickelt als gebunden wird.

Um das reducirte Metall vor Berührung mit verunreinigendem Erz und der ihm begegnenden Gebläseluft zu schützen, erforderlichenfalls auch die im Erz vorhandene Gangart zu beseitigen, bildet man gleichzeitig durch der Beschickung gegebene Zuschläge eine das Metall umhüllende Schlacke, welche wesentlich aus Singulo-, Bi- und Trisilicaten (S. 145) von Calcium, Eisen, Mangan, Aluminium und

Magnesium besteht. Im Sammelgefässe trennt sich dieselbe wieder von diesem, weil sie spec. leichter als das Metall ist.

Uebersicht der Gewinnung von Roheisen.



Ausführung. Weisses Eisen wird dargestellt aus möglichst reinem Erz, bei nicht zu hoher Temperatur, daher in Schachtöfen mit niedrigem und weitem Gestell (S. 166); Spiegeleisen aus allerbestem manganreichem Erz bei langsamem Betrieb, mit basischer Beschickung, unter hohem Brennmaterialaufwand (um das schwer reducirbare Mangan nicht zu verschlacken); graues Eisen aus weniger reinem Erz bei hoher Temperatur mit viel gutem Brennmaterial, heisser Gebläseluft, in Oefen mit engem und hohem Gestell. Man braucht dazu längere Zeit als zur Darstellung von weissem Eisen, um den zuerst chemisch gebundenen Kohlenstoff in graphitartigen überzuführen. Ist ein auf weisses Eisen zu verarbeitendes Erz so unrein, dass die fremden Elemente (besonders Schwefel und Phosphor) die Darstellung eines guten weissen Eisens verhindern, so stellt man erst graues dar und verwandelt dieses dann in weisses (feint es s. o.). Die Verschlackung der Verunreinigungen findet bei niedriger Temperatur leichter statt, als bei höherer; es wird also das graue Eisen mehr Unreinigkeiten enthalten als das aus denselben Erzen erblasene weisse. Graues Roheisen wird auch in weisses übergeführt, wenn man ein hochgekohltes Product (Stahl, Feinkorn) erzeugen will.

Geröstet wird das aufbereitete Erz in Haufen, Stadeln, Flammöfen, meistens in Schachtöfen. [Siemens hat vorgeschlagen, diese Operation dadurch mit der folgenden zu verbinden, dass man

die Temperatur im obersten Theile des Schachtofens durch auch dorthin geführte gepresste Luft steigere.] Verschmolzen wird das Röstgut oder Erz in 14—35 M. hohen Schachtöfen, in der Regel Blauöfen, mit geschlossener Brust (S. 154). Die Schlacke fliesst durch eine röhrenförmige Oeffnung fortwährend ab, das Metall wird von Zeit zu Zeit, alle 4 Stunden etwa 2—4 T., aus dem Ofen abgestochen. Die älteren Oefen gleichen zweien mit ihrer Grundfläche aneinandergelegten, abgestumpften Kegeln, einem grösseren, oberen „Schacht" a—c Fig. 12, S. 33 mit der Einfüllöffnung, „Gichtöffnung" a Fig. 12 und einem in der Regel kleineren unteren, der „Rast" c—d Fig. 12, die auf einem runden oder viereckigen nach unten sich verengenden „Gestell" d—f Fig. 12 ruht. Im oberen Theile des Gestells liegen die mit Wasser gekühlten „Formen", welche zur Aufnahme der Düsen dienen. Im untersten Theile, f Fig. 12 dem „Heerde", sammelt sich das Schmelzproduct an. Die Schlacke fliesst beständig ab, das Metall wird durch das während des Betriebes mit Lehm verschlossen gehaltene „Stichloch" abgestochen. Den eigentlichen „Kernschacht" (d. h. das gesammte innere Mauerwerk des Ofens) umgiebt zum Schutz der „Rauhschacht". Zwischen beiden ist, damit der innere sich ausdehnen könne, ein kleiner, mit schlechtwärmeleitendem Stoff gefüllter Raum gelassen. Den neueren Oefen hat man eine tonnenförmige Gestalt gegeben, wodurch die scharfe Begrenzung der vorerwähnten Ofentheile weggefallen ist. Ausserdem erstrebt man in neuerer Zeit im Allgemeinen grössere Production durch erhebliche Vergrösserung der Ofendimensionen. — In den letzten 8 Jahren hat sich eine neue leichtere Construction (Büttgenbach) bewährt. Die Ofenwandung ist dünner, der Kernschacht steht frei, dadurch ist (keine Erhöhung, sondern) eine Erniedrigung des Brennstoffverbrauchs und Schonung des Ofenmaterials vor Ueberhitzung (durch die Luftkühlung) erreicht. Durch Blos- und Freilegung aller Theile ist die Möglichkeit gegeben, ohne Unterbrechung des Betriebs Reparaturen auszuführen. An Stelle des Stichloches gestattet ein von Wasser gekühlter Schlitz den Abstich der Schlacke in verschiedener Höhe und zweckmässige Ableitungseinrichtungen der Gichtgase (durch die Träger, welche die Plattform der Gicht tragen) gewähren eine vortheilhafte Benutzung der letzteren. Die Träger ruhen auf Wasserkästen, in denen sich der Gichtstaub absetzt und welche zugleich als Sicherheitsventil bei Explosionen dienen. Die Oefen sind in Deutschland, Oestreich und Frankreich eingeführt.

Zum Betriebe werden arme und reiche Erze meistens in nuss- bis handgrossen Stücken so gemischt (gattirt), dass die Beschickung durchschnittlich 30—50 Proc. Eisen hält; sie werden dann noch zur Schlackenbildung, je nach der Natur des Erzes, mit Kalkstein, neuerdings wohl gebranntem Kalk, sauren Silicaten oder Quarz versetzt (beschickt), so dass auf 1 Erz 0,5—2,0 Schlacke kommen [man erstrebt immer mehr basische, kalkreiche Schlacken] und in die

Gichtöffnung des in voller Gluth befindlichen Ofens in Mengen bis zu 1 T. abwechselnd mit Schichten Koks (1—3 Theile), neuerdings auch Steinkohle, zu bestem Product Holzkohle (dann weniger als von Koks) eingetragen („chargirt"). [Bei den neueren Oefen für Steinkohlenbetrieb werden die Kohlen im obersten Theile des Schachtes oder über demselben durch die Wärme der verbrennenden Gichtgase verkokt.] Die „Gicht" oder „Charge" gelangt (nach Scherer) 1) in die Vorwärmezone, Fig. 12 a—b (etwa 250° C.), der Röstprocess wird beendigt; 2) in die Reductionszone, Fig. 12 b—c (650—700° C.), es entsteht kohlenstofffreies Eisen; 3) in die Kohlungszone, c—d Fig. 12 (1000—1500° C.), die Kohlung des Eisens etwa bis zur Stahlbildung (durch Cyan unterstützt) findet statt. [Nach Schinz beginnt die Kohlung des Eisens schon, sobald nur Eisen reducirt ist, bei 180° C.]; 4) in die Schmelzzone, d—e Fig. 12 (1500—1700° C.), das Mangan wird reducirt, das Eisen mit Kohlenstoff gesättigt, geschmolzen und von der gleichzeitig schmelzenden Schlacke umhüllt, um unversehrt die 5) Verbrennungszone e—f Fig. 12 zu durcheilen. Hier liegt die Wärmequelle (2200° C.). Die gepresste auf 200° C. bis 600° C. erwärmte Gebläseluft verbrennt den Kohlenstoff grösstentheils zu Kohlensäureanhydrid, welches in den oberen Zonen unter Herabstimmung der Temperatur wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird. Hier wird auch Wasserdampf zersetzt und Kohlenwasserstoff und Cyan gebildet. Die das Eisen nachher verunreinigenden Elemente (Silicium, Phosphor, Aluminium, Calcium) werden aus ihren Verbindungen reducirt. [Durch Erwärmung der Gebläseluft nach dem Princip der Siemenschen Regenerativfeuerung (S. 153) mittelst der Gichtgase wird eine Ersparniss an Brennstoff um Einviertel bis Einhalb und gleichzeitig eine Erhöhung der Production erzielt.] Das Eisen gelangt 6) in den Heerdraum. Hier ist die Temperatur nur so hoch (1800° C.), dass das sich unter der Schlacke dort ansammelnde Metall bis zum Abstechen flüssig bleibt. Dies geschieht nach Abstellung des Gebläses durch Oeffnen des mit Lehm verschlossenen Stichloches mittelst eines spitzen Eisens, in verschiedenen grossen Absätzen, häufig sechsmal des Tages.— Die Gichtgase werden durch eine Glocke in der Gichtöffnung, oder durch Abzugskanäle an der Peripherie oder

durch Auffangen über der Gicht gesammelt und von dort abgeleitet. In der Regel dient die Glocke nur dazu, das Austreten der Gase aus der Gichtöffnung zu verhindern. Sie werden dann unterhalb derselben aus der Beschickungssäule selbst abgeführt. Häufig lässt man in diesem Falle auch die Glocke ganz weg. — Eine Gicht mit Holzkohle bleibt 6—16, mit Koks 25—40, mit Steinkohlen 48 Stunden im Ofen. Der Gang ist „gaar", wenn normal, „übergaar", wenn zuviel Brennstoff, „rohgaar", wenn zu wenig vorhanden war. — Explosionen in der Gasleitung, welche bei Undichtigkeit derselben durch Entzündung des dann mit Luft gemischten Kohlenoxyds entstehen können, lassen sich durch Einschaltung geeigneter Ventile vermeiden.

Das weisse Eisen und das weniger reine graue (s. u.) fliessen aus dem Ofen in aus Sand hergerichtete, oblongoide Formen und gehen dann in Gestalt gleichgeformter Barren in die Schmiedeeisen- und Stahl-, bezhgsw. Gusseisendarstellung. Reines graues Eisen fliesst bei Herstellung grösserer Stücke gleich in die vorgerichteten Façonformen, es wird für kleinere dahin in eisernen, mit Thon ausgestrichenen Giesspfannen getragen. — Das unreine graue Eisen wird, um es zu reinigen (namentlich von Silicium und überschüssigem Kohlenstoff) und dadurch feinkörniger, fester, dichter und gleichartiger zu machen, meistens in niedrigen Schachtöfen (Kupolöfen) unter Zusatz von verschlackenden Flussmitteln (und altem Eisen) noch einmal umgeschmolzen. Krigar hat den Kupolofen neuerdings wesentlich dadurch verbessert, dass er den vertical unter dem Schacht befindlichen Sammelraum für das niedergeschmolzene Metall neben diesen verlegte, hierdurch einer Schädigung der Güte des Eisens durch lange Berührung mit dem Brennstoff und mit ungeschmolzen hindurchgegangenen Eisenstücken, ferner Verlusten an Brennstoff durch Umhüllung desselben mit Schlacke vorbeugte und die Schlacke leichter entfernbar machte. Durch Verwendung von viel, aber schwach gepresstem Wind vermeidet er eine etwa zuweitgehende Entkohlung des Eisens. Die Ersparung an Koks beträgt 15—20 Proc.

Emaillirung. Um solchen gusseisernen Gegenständen, welche wie Kochgeschirre, Röhren und dergl. mit Stoffen in Berührung kommen, die das Metall angreifen, vor solchen Beeinflussungen zu schützen, bekleidet man sie an der Innenseite mit einer dünnen Glas- oder Porcellanschicht (Glasur), emaillirt sie: Zunächst wird

von dem zu überziehenden Gegenstande die ihn bedeckende dünne Oxydschicht durch verdünnte Schwefelsäure beseitigt (gebeizt), darauf eine leicht schmelzende Glasmasse (aus Borax, Quarz, Feldspath, Thon, Zinnoxyd) in Gestalt eines dünnen Breies aufgetragen und durch Erhitzen des Gegenstandes in der Muffel bis zum Schmelzen der Glasur festgebrannt. Manche Glasuren enthalten Zink- und Bleioxyd, die in Lösung gehen und dann schädlich wirken.

Hartguss. Wird gaares, lichtgraues Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt nicht zu heiss in dicke, gusseiserne Schalen (Coquillen) gegossen, so erstarrt der Guss plötzlich an der Oberfläche, wo er die stark wärmeleitende Form berührt, viel langsamer im Innern. Man gewinnt daher auf diese Weise Stücke mit einem Kern von zähem, grauen Eisen, aber mit einer wenige Dm. dicken Schicht oder Schale von sehr hartem, weissen, strahligen Eisen. Hartguss findet zu Hartwalzen, Geschossen, Panzerständen, Glocken, Eisenbahnrädern, Weichen u. s. w. ausgedehnte Verwendung.

Tempern (adouciren, anlassen). Werden umgekehrt gusseiserne Gegenstände in einer schlecht wärmeleitenden Hülle (Koks, Lehm u. s. w.) geglüht und sehr langsam erkalten lassen, so werden dieselben weicher und verlieren ihre Spannung.

Hämmerbarer Guss (fonte malléable) s. auch Stahl S. 185. Glüht man Gussstücke bei Luftabschluss anhaltend mit oxydischen Stoffen, z. B. Rotheisenstein, Eisenoxyd (am raschesten, statt in 8 in 2 Tagen, wirkt Zinkoxyd), so lassen dieselben sich schmieden, löthen und härten, aber nicht schweissen und nur schwierig schmelzen. Der hämmerbare Guss findet ausgedehnte Verwendung (namentlich in Remscheid und Solingen) zur Anfertigung von Scheeren, Steigbügeln, Griffen u. s. w.

II. *Schmiedeeisen.*

Erzeugnisse u. Verwendung. Hauptproduct: Schmiedeeisen, [weil im Handel in Gestalt von Stäben, auch Stabeisen]. Dasselbe ist weissgrau, mehr oder weniger glänzend, von sehnigem, in dicken Stäben, welche nicht durch Walzen oder Schmieden ausgereckt wurden, körnigem Gefüge. Das sehnige Eisen wird durch Erschütterungen, rasche Abkühlung u. a. (s. u.) unter Beeinträchtigung der Festigkeit des Eisens körnig, indem die durch Bearbeitung nach einer Richtung ausgereckten Eisenkryställchen (die Fasern) Neigung besitzen ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Dies ist möglich, wenn das Eisen (durch Erhitzung, andauernde Erschütterung oder durch galvanische Ströme) eine Auflockerung erfährt. Spec. Gew. 7,6. Es ist fast unschmelzbar

(Schmp. 2100° C.), enthält 0,2—0,3 Proc. fremde Elemente (Schwefel, Phosphor, Silicium), 0,1—0,5 Proc. Kohlenstoff chem. gebunden; [je weniger Kohlenstoff es besitzt, um so weicher ist das Eisen, zuviel bewirkt Rothbruch]. Es ist rothglühend durchsichtig (Secchi) und von Gasen durchdringbar. Wegen seiner Festigkeit, Weichheit, Geschmeidigkeit, Streckbarkeit (es lässt sich kalt schmieden) und Schweissbarkeit (zwei Stücke lassen sich bei Weissgluth wie weiches Wachs vereinigen) wird es zu Gegenständen, welche grosse Festigkeit erfordern, verwandt (Schienen, Bändern, Reifen u. s. w.). Es ist vom Stahl dadurch unterschieden, dass es sich nicht härten, d. h. durch rasche Abkühlung hart machen lässt. Der Preis beträgt für die T. 10—15 M.

Einfluss der fremden Bestandtheile. 0,01 Proc. Schwefel bewirkt Rothbruch*) (geringere Festigkeit und Schweissbarkeit), ähnlich wirkt Kupfer. Phosphor (ebenso zu kaltes Hämmern) erzeugt Kaltbruch**), mehr als 0,3 Proc. Silicium: Faulbruch***). Verbranntes d. h. Eisenoxyd enthaltendes Eisen zeigt gleichfalls Kaltbruch. Kleine Mengen von Arsen beeinträchtigen die Schweissbarkeit.

Nebenproducte. Schlacken, welche theils beim Frischen selbst, theils im Roheisenbetrieb verwandt werden.

Rohstoff. Meistens reines, der reinigenden Wirkung wegen womöglich manganreiches weisses, mitunter auch graues Roheisen, selten reine Eisenerze. [Auch Schlacken und Kiesabbrände, die letzteren zum Heerdfuttern der Puddelöfen, werden verwandt.]

Fabrikation. Uebersicht. Aufgabe: Darstellung eines Erzeugnisses von bestimmtem Kohlenstoffgehalt und bestimmter Reinheit von andern Elementen (Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan). (S. nebenstehende Tabelle).

Beim Heerdfrischen und Puddeln werden Kohlenstoff und die fremden Elemente aus dem weissen Roheisen durch Oxydation (mittelst atmosphärischen Sauerstoffs) bei hoher Temperatur (1800° C.) entfernt. Kohlenoxyd entweicht, die weniger flüchtigen Oxyde der fremden Elemente werden durch das entstandene Manganoxydul (am wirksamsten) und geeignete Zuschläge (namentlich Fluorcalcium) verschlackt. Die Oxydation des Kohlenstoffs (zum Theil auch der anderen

*) Rothbruch gestattet Verarbeitung in der Kälte, aber nicht in der Wärme.

**) Kaltbruch lässt sich umgekehrt in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme schmieden.

***) Faulbruch erlaubt weder das eine noch das andere.

Darstellung von Schmiedeeisen.

aus sehr reinem Eisenerz, durch Entfernung des Sauerstoffs mittelst Kohlenstoff. (Reduction)			aus weissem (oder grauem) Roheisen, durch Entfernung des Kohlenstoffs und der fremden Elemente mittelst Sauerstoff. (Oxydation)			
			durch atmosphärischen Sauerstoff			
durch Holzkohlenfeuerung mit Gebläse auf dem Heerd	durch Gasfeuerung im Rotator (Siemens u. A.)	durch Gasfeuerung im Schachtofen (Blair u. A.)	auf dem mit Holzkohle geheizten Heerd, mit gepresster Luft	in dem mit Steinkohle oder Generatorgasen geheizten Flammofen, mit durch den Zug eingeführter Luft	ohne Brennstoffverbrauch, mittelst durch das geschmolzene Metall gepresster Luft	durch Sauerstoff in Gestalt von Eisenerz, welches zu dem geschmolzenem Roheisen gemischt wird
Rennarbeit Luppenfrischerei	Siemens Eisen (kohlenstofffrei, nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar)	Blair Eisen (kohlenstofffrei, nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar)	Heerdfrischeisen	Flammofenfrischeisen (Puddeleisen)	Windfrischeisen (Bessemereisen) [oft kohlenstofffrei; nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar]	Ellershausen Eisen
Ursprüngliches Verfahren (nur noch wenig ausgeführt)	Neuerdings behufs öconomischeren Betriebs ausgeführt		allgemein ausgeübte Verfahren			nur vereinzelt ausgeführt

Elemente) geschieht beim Puddeln ausschliesslich, beim Heerdfrischen theilweise mittelbar. Ein kleiner Theil Eisen wird zunächst oxydirt und tritt darauf (wie im Hochofen) seinen Sauerstoff an Kohlenstoff ab. Ausserdem wird zu diesem Zwecke Eisenoxyd (in Gestalt von Schlacken), dem Eisen zugesetzt. An den chemischen Vorgang: die Oxydation (Herstellung der „Luppe", „Deul", „Wolf") schliesst sich ein mechanischer: Beseitigung der vom Eisen eingeschlossenen Schlacke durch Ausschmieden mittelst Hämmer-, Quetsch- und Walzwerke.

Das Heerdfrischen liefert theueres aber besseres Erzeugniss als das Puddeln. Es erfordert mehr und theuereren Brennstoff (Holzkohle), geht, weil man zur Zeit nur mit kleinen Mengen arbeiten kann, drei- bis viermal so langsam und der Betrieb ist weniger übersichtlich. Aber die „Luppe" lässt sich besser als beim Puddeln, wo das Eisen fast staubförmig vertheilt und daher sehr innig mit Schlacke durchtränkt wird, ausschmieden und liefert daher ein dichteres, härteres, zäheres, zu den feinsten Verwendungen befähigtes Schmiedeeisen. — Die grösste Menge Schmiedeeisen wird durch Puddeln erhalten, nur beste Waare durch Heerdfrischen. Gutes Roheisen verliert, schlechtes gewinnt durch das Puddeln.

Ausführung. *Heerdfrischen.* Man verwendet sehr reines, weisses [nur für ein einzelnes Verfahren (s. u.) graues] Roheisen, weil Schwefel und Phosphor in unmittelbarer Berührung mit Kohle schlecht zu beseitigen sind. Der Heerd (Fig. 11 S. 32), ein aus Eisenplatten zusammengesetzter viereckiger Kasten, wird mit glühenden Holzkohlen gefüllt, darauf (kalte) Luft durch die in ihn mündende Düse zugepresst und die Eisenbarren (Gänzen) allmälig eingeschmolzen. Der das herabschmelzende Metall berührende Wind, zugesetzte, Eisenoxyduloxyd enthaltende „Gaarschlacken", die gegen Ende des vorigen Frischens entstanden waren, ferner geeignete Zuschläge: Kalk, Schafhäutelsches Pulver (Braunstein, Kochsalz und Thon, welches Phosphor, Schwefel und Arsen durch Chlorirung beseitigt), wirken auf das fortwährend mit Brechstangen vor dem Gebläse gewandte und bearbeitete Metall („Rohaufbrechen") oxydirend und verschlackend. Aus der zugesetzten neutralen Gaarschlacke wird durch das rasch oxydirte Silicium sauere „Rohschlacke" (Bisilicat, mit 68 Proc. Eisen), welche abgezogen und in den Hochofenbetrieb geschafft wird. Das Eisen wird fortschreitend dickflüssiger, die Schlacke

zu basischer Gaarschlacke (Singulo-Eisensilicat + Eisenoxyduloxyd): $(2Fe_2O)SiO_2 + n(3FeO)Fe_2O_3$). Durch verstärkte Hitze (Gaaraufbrechen) wird die Schlacke von der Luppe getrennt und abgezogen und die letztere glühend unter den grossen Stirn- oder Brusthammer gezängt, d. h. von der noch aufgesogen enthaltenen Schlacke befreit. Man zertheilt sie in kleinere Stücke (Schirbel) und schmiedet diese unter Aufwerf- oder Schwanzhämmern zu den gewünschten Formen aus. Ausbeute 70—75 Proc.

Das deutsche Frischen, die sog. Dreimalschmelzerei, zu welcher graues Roheisen erforderlich ist, zerfällt in drei Perioden, 1) das Gänzeschmelzen: Verbrennung des Siliciums, d. h. Feinen, wodurch der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeführt wird, also weisses Eisen erfolgt, 2) das Rohfrischen, wobei ein dem Stahl gleiches Product erfolgt und die Verunreinigungen grösstentheils entfernt werden, 3) das Gaarfrischen. — 100 Kg. Schmiedeeisen erfordern 1—1,5 Cubikmeter Holzkohle*). Enthält das Eisen Phosphor, so ist in der zweiten Periode eine niedrigere Temperatur (Rohgang) herbeizuführen, damit die gebildete Phosphorsäure leichter an Basen gebunden und nicht wieder reducirt werde. Aus hoch silicirter Schlacke scheidet Kieselsäure die Phosphorsäure wieder aus. — Die Zweimalschmelzerei oder das Wallonenfrischen erfordert bereits gefeintes Eisen, oder siliciumarmes, weisses Roheisen. 100 Kg. Schmiedeeisen bedürfen 0,75—1,1 Cbm. Holzkohle und heissen Wind. Ausbringen 80—90 Proc. des Eisens. — Die Einmalschmelzerei oder Schwahlarbeit verlangt reines (kohlenarmes), stahlartiges, manganhaltiges Eisen. Ausbringen 85 Proc., Kohlenverbrauch: auf 100 Kg. Schmiedeeisen 1 Cbm. Holzkohle.

Puddeln. Man verwendet weisses Roheisen. Die Puddelöfen (Fig. 13, 14 S. 34) [mitunter paarweis aneinandergebaut: Doppelöfen] sind Flammöfen (S. 33), deren Sohle aus einem flachen, viereckigen Eisenkasten besteht, welcher zur Schonung vor zu hoher Temperatur mit Gaarschlacken oder Schweissofenschlacken, oder mit durch Aussaigern von leichtflüssigen Phosphorsäureverbindungen befreiter Puddelschlacke (bulldog), auch mit reinen und reichen Eisensteinen oder Kiesabbränden (blue billy) ausgefüttert, gepflastert ist. Im letzteren Fall wird durch den Kohlenstoff des Roheisens Eisen reducirt und dadurch die Ausbeute erhöht. Die Puddelöfen werden mit Steinkohle, neuerdings vielfach mit Gasen (Ofen von Bicheroux sehr verbreitet), auch mit Generatorgasen geheizt. [Die abziehende Feuerung benutzt man

*) 1 Cbm. Holzkohle wiegt circa 200—240 Kg.

meistens zur Heizung vertikaler Dampfkessel für den Betrieb der Hammer- und Walzwerke].

150—300 Kg. Roheisen werden zur Erleichterung des Ganges mit Schmiedeeisenabfällen (Schrot), zur Verschlackung der fremden Elemente auch wohl mit Zuschlägen (Gaarschlacke, Eisenerzen, seltener Braunstein, Bleiglätte, meistens mit Flussspath) in etwa 25—45 Minuten bei geschlossener Arbeitsthür eingeschmolzen. Die Zugluft erzeugt auf der Oberfläche Eisensauerstoffverbindungen, welche einmal verschlackend wirken (die Schlacke fliesst ab), dann ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens, in das sie nun bei geöffneter Thür fortwährend eingerührt (gepuddelt) werden, übertragen. Kohlenoxydflämmchen entstehen, die Masse geräth ins Schäumen, Kochen; es bilden sich in ihr kleine weisse Pünktchen, anfangs von Stahl, die später unter weiterer Entkohlung und Aussaigern von Phosphoreisen und Eisenphosphat (wodurch der Phosphor verschlackt wird), in Schmiedeeisen übergehen. Sie werden durch Zusammenrühren aneinandergeklebt (geschweisst) und so von dem noch flüssigen Roheisen getrennt. $1^1/_4$—$2^1/_4$ Stunden nach dem „Einsetzen" ist alles Roheisen in Schmiedeeisen verwandelt. — Um das beschwerliche Rühren mechanisch auszuführen, wird nach Danks, Spencer, Sillers u. A. das in einem Kupolofen vorgeschmolzene (neuerdings nur granulirte) Roheisen in einem Rotirofen (B Fig. 31), durch welchen

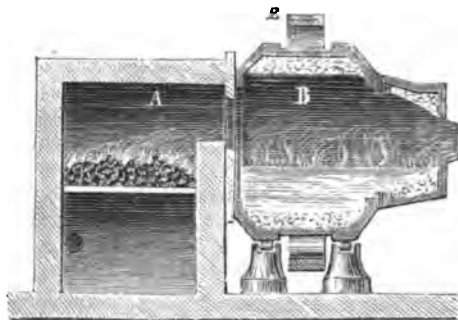


Fig. 31.

die Flamme von der Feuerung A hindurchschlägt, durch Drehung des Rotators bewegt, d. h. gepuddelt. [Schattenseite des Verfahrens ist, dass das Ofenfutter stark angegriffen wird und in das Eisen gelangt. Es lässt sich aus demselben beim Schweissen nicht ausschmelzen und reisst beim Auswalzen den Eisenstab der Länge nach auf.] — Leichter einführbar, weil nur eine Veränderung der bestehenden Oefen erforderlich ist und eine kleinere, daher leichter zu handhabende Luppe erhalten wird, ist Perrot's Verfahren: die Heerdfläche bildet eine, um ihre Horizontalaxe drehbare Scheibe, die etwas geneigt ist, so dass bei der Drehung (5—6 Rundgänge in

der Minute) ein kleiner Theil von ihr nur ganz dünn mit Eisen bedeckt ist. Dieser wird bei Berührung mit der oxydirenden Flamme durch und durch oxydirt, beim Weiterdrehen in die Masse eingeführt und so zum kräftigen Ueberträger des Sauerstoffs gemacht. Der Heerd ruht auf einem kleinen Wagen.

Die wegen ihrer Grösse schwieriger als beim Heerdfrischen zu handhabende Luppe wird noch glühend unter dem Dampfhammer (in 7—10 Minuten) zu oblongoiden Barren gehämmert und so von einem Theil der eingeschlossenen Schlacke befreit. Die auf diese Weise gewonnenen Roheisenschienen walzt man zu drei Finger dicken Platten aus und legt diese, um aus ihnen den Rest der Schlacke zu beseitigen und grössere Stücke zu bekommen, zu je 10—20 auf einander (paquetirt), bestreut sie zum Schutz vor Verbrennen mit Lehm oder Thon und bringt sie in einem, dem Puddelofen ähnlichen „Schweissofen" zur Weissgluth. [Um das Bündel der Gluth allmälig näher führen und wenden zu können, besitzt der Ofen zwei Arbeitsöffnungen. Eine etwa 50 Proc. Eisen enthaltende, nicht brauchbare Schlacke fliesst ab.] Die einzelnen Platten werden zu einem Barren vereinigt, aus dem durch Stirnhämmer und Quetschwerke [Hämmer sind effectvoller, aber theurer und arbeiten langsamer als Quetschwerke] der Rest der Schlacke beseitigt wird, um die Platten dann zwischen gusseisernen, cannelirten, immer enger werdenden Walzenpaaren auszurecken und zu strecken.

Die eisenreiche Puddelschlacke kann wie Frischschlacke beim Hochofenprocesse Verwendung finden, namentlich wenn dieselbe zuvor durch Saigerung phosphorärmer gemacht ist. Neben der Gewinnung des Eisens wird hierbei eine zweckmässige Auflockerung der Beschickung erreicht. [Zur Saigerung der Schlacke wird dieselbe oxydirend in Stadelöfen erhitzt. Die den grössten Theil der Phosphorsäure an Eisenoxydul gebunden enthaltende, ausfliessende Schlacke bleibt unbenutzt (Saigerschlacke). Die zurückbleibende, schwerschmelzende (Dörnerschlacke), welche viel Eisenoxyd enthält, geht in den Hochofen zurück.]

In den Walzwerken befinden sich meist drei Walzen über einander; die oberste und unterste bewegen sich in gleicher, die mittelste in einer diesen entgegengesetzten Richtung, so dass die Barren bezhgw. Stäbe von der einen Seite des Walzwerkes zwischen der obersten und mittleren hindurch auf die andere und zwischen dieser und der unteren zurück nach jener wandern können. Sie gehen durch immer engere Oeffnungen von verschiedenem Querschnitt, je nachdem man Quadrat-, Flach-, Band-, Nagel-, Façoneisen herstellen will. — Blech wird aus möglichst weichem und zähem Metall durch wiederholtes Hindurchziehen des glühend gemachten Flacheisens durch immer enger gestellte Walzen, selten durch Aushämmern (für Dampfkessel) gefertigt. — Dünnen Drath stellt man, nachdem besonders zähes und festes Eisen zu dickem Drath ausgewalzt ist, durch wiederholtes „Ziehen" des letzteren

durch immer engere conische, in Stahl gebohrte Oeffnungen her. Das Ziehen wird durch eine conische, den Drath aufwindende Trommel bewirkt. Den Drath erhält man durch Oel oder sehr verdünntes Hefewasser geschmeidig. Nach zwei- bis dreimaligem Ziehen bedarf er des Wiederweichmachens durch Glühen. Er wird vorher zur Herstellung einer vollkommen metallischen Oberfläche mit Schwefelsäure abgebeizt. Vor dem letzten Zuge leitet man den Drath durch eine schwach angesäuerte Kupfervitriollösung, wodurch er eine blanke, kupferfarbene Oberfläche erhält; soll er eisenfarbig bleiben, so wendet man statt dessen Bierhefe mit Oel, oder letzteres allein an.

Ein Frischheerd verarbeitet in 4—6 Stunden 120 Kg. Roheisen mit 200—300 Proc. Holzkohle und 25—28 Proc. Eisenverlust. Ein Puddelofen liefert pro Tag 800—1700 Kg. Schmiedeeisen mit 100—150 Proc. Steinkohle und 10—16 Proc. Eisenverlust.

Siemens Verfahren. Das mit geeigneten Zuschlägen versehene Erz wird in einem Rotirofen (S. 174) mittelst in den letzteren geführter Generatorgase erhitzt, darauf die zur Reduction erforderliche Menge Kohle in zerkleinerter Gestalt zugesetzt und sobald sich Kohlenoxyd entwickelt, kein Gas mehr, sondern nur noch Luft eingelassen, damit ersteres keine Kohlung des Eisens bewirken könne und zugleich eine vollständige Ausnützung des Brennstoffs (Verbrennung zu Kohlensäure) erreicht werde. — *Blairs Verfahren* ist durch mehrjährige Praxis bewährt. Das mit der zur Reduction erforderlichen Menge Kohle versetzte Erz erhitzt man in vertikalstehenden Cylindern, welche durch Generatorgase von aussen, in ihrem oberen Theile auch von innen geheizt sind. Die Cylinder werden in ihrem unteren Theile, um Reoxydation des Eisens zu vermeiden, gekühlt. Der erhebliche, beim Hochofenprocess durch Verschlackung bedingte Eisenverlust ist ausgeschlossen. — Den *Rennfeuerbetrieb* in Bengalen, wie er in ähnlicher Weise auch noch in Ungarn und der Türkei ausgeführt wird, beschreibt Dr. Ad. Gurlt*) in folgender Weise: Die Feuer sind 1 M. hoch, mit 0,8 bis 0,9 M. Wanddicke, haben eine runde Gicht von 0,6 M. Durchmesser und an den Formen einen elliptischen Querschnitt von 1,6 M. und 1 M. Durchmesser. Die Brust ist offen, wird aber während des Schmelzens mit Lehm geschlossen. Aus 55 bis 56 Kg. Magneteisenstein werden in 6—8 Stunden mit 0,8 Cm. Holzkohle vom Salbaum (Schorea robusta), 18,7 Kg. Schmiedeeisen ausgebracht, während die Schlacke bei 18—19 Proc. Kieselsäure noch 62—70 Proc. Eisenoxydul und -Oxyd hält.

Oberflächlich in Schmiedeeisen verwandeltes Gusseisen ist der hämmerbare Guss (s. S. 169).

III. *Stahl.*

Erzeugnisse und Verwendung. Haupterzeugniss: Stahl. Lichtgrauweisses, nicht sehr glänzendes Metall, spec. Gew.

*) In Hofmanns Bericht über die Fortschritte u. s. w.

7,5 — 8,0 (gehärteter Stahl ist spec. leichter als weicher). Seine Bruchfläche erscheint unter dem Mikroskop wie ein Haufwerk dicht nebeneinander und zwar parallel gestellter, nadelspitzenartiger Krystalle. Je kohlenstoffreicher und damit härter der Stahl ist, um so spitzer, je kohlenstoffärmer und damit weicher er ist, um so flacher, mehr lamellen- und facettenartig erscheinen die Krystalle. Er besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge chemischer Verbindungen von einerseits Eisen (vorwiegend) und anderen Metallen, welche dasselbe im Stahl in geringer Menge vertreten können (Nickel, Mangan, Chrom, Aluminium, Wolfram, Titan) mit andererseits Kohlenstoff (0,75—1,8 Proc., durchschnittlich 1,4 — 1,5 Proc.) und sehr kleinen Mengen anderer negativer Elemente (Silicium, Phosphor, Stickstoff, Schwefel). Der Kohlenstoff ist theils chemisch, theils graphitartig gebunden. Er lässt sich zum Theil durch Bor, Silicium und Wolfram ersetzen. Im Stahl sind überhaupt an sog. fremden (d. h. nicht Eisen und nicht Kohlenstoff) Elementen 0,03—0,2 Proc. vorhanden.

Einfluss fremder Stoffe. Wolfram und Titan erhöhen die Härte und den Schmelzpunkt ohne Beeinträchtigung der Festigkeit; [Phosphor, Mangan und Silicium vermehren gleichfalls die Härte, die anderen erhöhen nur die Sprödigkeit.] Schwefel bewirkt, wenn von ihm mehr als 0,012 Proc. vorhanden, Rothbruch; er ist aber im Stahl nicht so schädlich wie im Schmiedeeisen, erniedrigt die Temperatur, bei der der Stahl schweissbar ist und vermindert die Schweissbarkeit überhaupt. Mehr als 0,04 Proc. Schwefel machen den Stahl unbrauchbar. In gleichem Sinne, aber noch schlimmer, wirkt Kupfer. Phosphor verringert, wenn von ihm mehr als 0,002 — 0,003 Proc. vorhanden sind, die Festigkeit, und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher der Stahl ist, er erhöht die Härte und die Schweissbarkeit (nach Wedding, nach Kerl hingegen vermindert Phosphor die Schweissbarkeit); Stahl, welcher mehr als 0,06 Proc. Phosphor enthält, ist unbrauchbar. Silicium beeinträchtigt, wenn mehr als 0,01—1 Proc. von ihm zugegen sind, die Festigkeit (mehr als die des Schmiedeeisens), es vermehrt die Härte. Bei einem Gehalte von 4 Proc. Silicium ist der Stahl unbrauchbar. Mangan scheint freien Kohlenstoff zu binden und dadurch den Stahl härter und schweissbarer zu machen, es erhöht den Schmelzpunkt. Ein Gehalt an Schmiedeeisen oder Roheisen bedingt Rothbruch, eingeschlossene Schlacke Faulbruch.

Der Stahl vereinigt in sich die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens. Er ist hart, schmelzbar (Schmp. 1850° C.), fest (fester als Stabeisen), elastisch, schmiedbar und schweiss-

bar; das letztere bei niedrigerer Temperatur und darum schwieriger als Stabeisen, weil der Stahl über rosaroth bis safrangelb erhitzt, verbrennt. Die Schweissbarkeit nimmt mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ab. — Stahl lässt sich härten, d. h. durch mehr oder weniger rasches Abkühlen von höherer oder niedrigerer Temperatur beliebig hart machen. [Je höher die Temperatur beim Härten war, um so geringer ist die Härte. Je rascher die Abkühlung (durch mehr oder weniger gut wärmeleitende Flüssigkeiten) bewerkstelligt wird, um so grösser ist die Härte. Beim Härten wird, analog dem Verwandeln des grauen Eisens in weisses durch Abschrecken, mehr Kohlenstoff chemisch gebunden.]

Der grosse Fortschritt in der deutschen Stahlindustrie besteht in der Darstellung von für die Stahlbereitung geeignetem Rohstahleisen, im Giessen grosser und dichter Blöcke, in der Herstellung von Massenstahl und Façonguss.

Dadurch ist der Begriff Stahl, worunter man sonst im Gegensatz zu Schmiedeeisen nur ein sehr hartes, für Schneide- und derartige Instrumente geeignetes Material verstand, erweitert worden, indem man darunter jetzt überhaupt schmelzbares und daher dichtes und gleichartiges Metall (Grenzen: Rasirmesser, Eisenbahnschienen) versteht, während Schmiedeeisen unschmelzbar und durch Schlackeneinschluss ungleichmässig ist. Das Hauptunterscheidungsmittel zwischen beiden Gattungen bildet die dem Stahl allein eigenthümliche Härtbarkeit.

Man benennt die Stahlarten 1) nach der Art der Verwendung: A. Instrumentstahl (beste Sorte), B. Werkzeugstahl (Mittelsorte), C. Massen- oder Maschinenstahl (schlechteste Sorte); 2) Nach der Art der Darstellung und zwar α) der Rohdarstellung: A. aus Erz unmittelbar dargestellt: Rennstahl, Siemensstahl, Uchatiusstahl, B. aus Roheisen: (Glühstahl, hämmerbarer Guss), Heerdstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl, (Ellershausenstahl, Heatonstahl, Hargreavestahl), C. aus Schmiedeeisen: Cementstahl oder Brennstahl (Wootz- und Damaststahl), Martinstahl; β) nach der Art der Raffinirung: A. Gärbstahl, B. Gussstahl.

Die theuersten aber besten (zu Instrument- und Werkzeugstahl verwandten) Sorten sind Cement- und Heerdstahl. Cemenstahl gestattet am leichtesten die Ertheilung eines bestimmten Härtegrades. Dann folgt durch Umgiessen raffinirter Puddelstahl. Seine Güte verhält sich zu der des Heerdstahls wie die von Puddeleisen zu der von Heerdeisen. Er dient seltener zur Herstellung von Werkzeugstahl als zu der von Maschinenguss (Radreifen, Axen); zusammen mit dem Bessemerstahl und dem Martinstahl bildet er den Massen- oder Maschinen-

stahl. — Bessemerstahl bricht sich mehr und mehr Bahn als Ersatz des weniger gleichartigen, weniger festen, in Folge dessen weniger dauerhaften und schwerere Constructionen erfordernden Schmiedeeisens zur Anfertigung von Schienen, Wagenaxen, Blechen, Gussstücken. Er lässt sich nicht härten. [Die Herstellung von Bessemerstahl, richtiger Bessemereisen (1855 von Henry Bessemer erfunden) wurde 1863 zuerst in Deutschland ausgeführt und war hier bis vor nicht langer Zeit (ausgenommen die Georg-Marien-Hütte bei Osnabrück) von englischem Stahlroheisen abhängig. Jetzt wird der dritte Theil des verarbeiteten Rohstoffs aus spanischen, schwedischen, algerischen und deutschen Erzen hier erblasen. 72 Bessemerapparate verwandeln in Deutschland jährlich 500000—550000 T. Roheisen in 450000 T. Stahl (ein Eisenbahnschienengleis von fast 5000 Km. Länge!)] Martinstahl ist dichter, härter und zäher (daher zu Façonguss besser geeignet) als Bessemerstahl, er kann selbst zu gröberen Gegenständen, welche grosse Härte und Zähigkeit erfordern, anstatt des Werkzeugstahls benutzt werden. Er dient zu Façonguss für harte und sehr zähe Maschinentheile (Walzen, Axen, Bandagen), ferner zu nicht sehr feinen Werkzeugen (Bohrer, Feilen); er steht zwischen Bessemer- und Tiegel-, d. h. Puddel-Gussstahl. [Etwa 50 Oefen liefern in Deutschland täglich 200 T.] Uchatiusstahl verbindet grosse Härte und Stärke. Er wird namentlich zu Stampfen und Hämmern (in Schweden) verwandt. Hämmerbares Gusseisen (Feinkorneisen) steht zwischen Schmiedeeisen und Stahl und wird als billiger Ersatz für gewisse schmiedeeiserne und stählerne Gegenstände (Scheeren, Steigbügel, Griffe) verwandt (S. 169).

Nebenproduct bezhgsw. Abfall: Schlacken verschiedenster Art, welche theilweise wieder in den Hochofenbetrieb gehen.

Rohstoff. Je nach dem einzuschlagenden Verfahren (s. u.) reines Roheisen oder Schmiedeeisen, mitunter beide nebeneinander, selten sehr reines Erz und Oxydationsmittel.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung von Stahl besteht wie die von Schmiedeeisen in der Darstellung eines Eisens von bestimmtem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, aber noch grösserer Reinheit von fremden Elementen als jenes. Sie erfordert noch reineren, bei Schmelzverfahren aus Schmiedeeisen manganreicheren, Rohstoff oder manganreiche Zusätze zu daran armen.

Das Mangan wirkt nicht nur reinigend durch Verschlackung, sondern erzeugt wegen seiner Leichtoxydirbarkeit rasch eine dünnflüssige Schlacke, welche den Kohlenstoff vor Oxydation schützt, den Vorgang dadurch in die Länge zieht und leichter regulirbar macht. Mangan scheint auch die Ausscheidung von Graphit zu verhindern. Man verwendet dasselbe in Gestalt eines Zusatzes von (8—10 Proc. des Rohmaterials) Spiegeleisen, seltener durch ähnlich

zusammengesetzten Weissstahl oder auch Ferromangan (70 Proc. Mangan, 30 Proc. Eisen).

Wie bei der Schmiedeeisendarstellung schliesst sich an den chemischen Vorgang: die Herstellung von Rohstahl, ein mechanischer: Gleichartigmachen des Rohstahls und Befreiung von eingeschlossener Schlacke (Raffiniren des Stahls). Siehe die nebenstehende Tabelle.

Darstellung von Rohstahl. Heerd- und Puddelstahl werden entsprechend den beiden Schmiedeeisenarten, nur durch weniger weitgehende, noch mehr durch Eisenoxyd vermittelte Entkohlung und mit grösserem Verbrauch an Brennstoff gewonnen. Heerdstahl stellt man nur in der Nähe sehr reiner, leichtverschmelzbarer Erze und billiger Holzkohle dar (Steiermark, Kärnthen, Siegen, Thüringen). Bessemerstahl wird durch Pressung eines zuweilen erhitzten Luftstromes durch geschmolzenes, siciliumreiches Roheisen, welches aber nicht mehr als 0,05 Proc. Phosphor enthält, gewonnen. Die erforderliche Temperatur liefert die Oxydationswärme von Silicium (vorzugsweise) und Eisen. Dadurch wird ein Eisenverlust von 10—17 Proc. veranlasst. [Silicium bewirkt im Roheisen die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit, welcher nach der Verbrennung des Siliciums, z. B. beim Feinen, wieder in den chemisch gebundenen Zustand übergeht.] Die Entkohlung wird entweder sogleich nur bis zur Stahlbildung getrieben (Verfahren der partiellen Entkohlung, in geringerem Umfange ausgeübt), oder man erzeugt zunächst Schmiedeeisen oder kohlenstofffreies Eisen und aus diesem durch Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan (s. u.), Stahl (Verfahren der Rückkohlung). Das Verfahren der partiellen Entkohlung ist billiger, das mittelst Rückkohlung sicherer. Das erstere wird bei manganreichem Roheisen viel in Deutschland und Oestreich, fast ausschliesslich in Schweden, das andere vorwiegend in England ausgeführt. Martinstahl (richtiger Martin-Simensstahl) gewinnt man ähnlich dem Bessemerstahl durch Verschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen-Abfällen (darin liegt das Oeconomische des Verfahrens), aber im Flammofen. Mit den Namen Réaumur und Uchatius verknüpfte Methoden, nach denen reines Roheisen mit Eisenschwamm oder mit Eisenerz verschmolzen werden soll, sind, weil zu grosse Abkühlung, zuviel Verschlackung von Eisen

Darstellung von Stahl:

aus Erz		aus Roheisen									aus Schmiedeeisen	
[durch Desoxydation und theilw. Kohlung]		aus Erz und Roheisen	[durch theilweise Entkohlung]						aus Roheisen und Schmiedeeisen		[durch Kohlung]	
mittelst Kohlenstoff		mittelst Sauerstoff							mittelst Kohlenstoff			
(analog der entsprechenden Darstellung von Schmiedeeisen)		aus Sauerstoff leicht abtretenden Verbindungen:			aus der Atmosphäre,				aus Roheisen		aus kohlenstoffreichen Stoffen	
		Erz	Braunstein	Salpeter								
durch Holzkohle- und Gebläsefeuerung auf dem Renn-Heerde	durch Gasfeuerung im Rotator	durch Schmelzen	durch Glühen	durch Schmelzen	durch Glühen	durch Schmelzen (analog der Schmiedeeisen-Darstellung)			durch Zusammenschmelzen		durch	
						auf dem Frisch-Heerd	im Flammofen	im Bessemerapparat	im Flammofen	im Bessemerapparat	Glühen in verschlossenen Kapseln	Schmelzen
Rennstahl	Siemens-Stahl	Uchatius-Stahl und Ellershausen-Stahl	Hämmerbarer Guss	Hargreave-Stahl und Heaton-Stahl	Glühstahl	Heerd-Stahl	Puddel-Stahl	Bessemer-Stahl (partielle Entkohlung)	Martin-Stahl	Bessemer-Stahl (Rückkohlung)	Cement-Stahl	Wootz- und Damast-stahl
ursprünglich, jetzt nur noch vereinzelt ausgeführt	neuerdings, behufs öconomischeren Betriebes versuchsweise ausgeführt	nur noch vereinzelt ausgeführtes Verfahren	vereinzelt ausgeführt			allgemein ausgeführt						
						(seit lange ausgeübt)		in grösster Ausdehnung			(seit lange ausgeübt)	nur vereinzelt ausgeführtes Verfahren

stattfindet und der Betrieb zu unregelmässig ist, Versuche geblieben. Cementstahl wird nur aus bestem Schmiedeeisen erhalten (Dannemora, Ural), weil keine Schmelzung und daher auch keine Reinigung durch Verschlackung stattfinden kann. Man stellt denselben durch längere Erhitzung der in womöglich stickstoffhaltiges (thierisches) Kohlenpulver eingebetteten Barren bei Luftabschluss dar. Die Kohlung geschieht wahrscheinlich durch Vermittelung von Cyan. Das Verfahren, von England ausgegangen, wird namentlich dort und in Schweden ausgeführt.

Das *Raffiniren des Stahls* geschieht entweder wie das von Schmiedeeisen durch Ausschmieden: Gärbestahl (Gärben von Garbe, Paquet), oder durch Umschmelzen in grossen Tiegeln: Gussstahl. Das Gärben (oder Schweissen) des Stahls ist theuer, erfordert mehr Geschicklichkeit und liefert ein weniger gleichmässiges Erzeugniss; schlechte Stahlsorten verlieren noch durch das Gärben. Es findet theils bei solchen Sorten Anwendung, welche zu arm an Kohlenstoff sind, um geschmolzen werden zu können, theils aber auch dann, wenn eine Vereinigung verschiedener Stahl- und Eisensorten gewünscht wird (z. B. Eisenbahnschienen mit hartem Kopf und weichem Fuss u. s. w.). Das Giessen wird für Heerd- und Puddel- mitunter auch für Cementstahl benutzt. — Wird durch Umguss raffinirter Stahl noch ausgeschmiedet, so heisst er raffinirter Gussstahl.

Ausführung. I. *Darstellung von Rohstahl.* Heerdfrischstahl wird wie das Heerdfrischeisen dargestellt; der Heerd ist kleiner, der Boden desselben wird nicht aus Eisen, sondern aus feuerfestem Stein oder Sand gefertigt. Die Form liegt tiefer. Man arbeitet noch mehr mit Schlacken, mit weniger und weniger gepresstem Winde, und zwar hält man das Eisen unter dem Winde [bei der Schmiedeeisenfabrikation vor und über dem Winde], um den Vorgang zu verlangsamen und damit besser regeln zu können. Silicium, Mangan und Schwefel werden zuerst, der Kohlenstoff wird zuletzt abgeschieden. Die Abweichungen der Puddelstahldarstellung von der des Puddeleisens gleichen denen bei der Heerdarbeit. Die Oefen sind kleiner, man verwendet viel oxydirende Schlacke, um die Luft möglichst abzuschliessen. Ein Ofen liefert in 2 Stunden 150—180 Kg. Stahl mit 215 Proc. Steinkohle und 20 Proc. Eisenverlust.

Die Beseitigung der fremden Bestandtheile geschieht in derselben Reihenfolge wie beim Heerdstahl.

Bessemerstahl wird fast überall, ausser in Schweden wo man feststehende in der Sohle mit Düsen versehene Oefen verwendet, in grossen, eisernen, birnförmigen, mit feuerfestem Material ausgekleideten Gefässen (Convertern) (Fig. 31. umstehend), die in zwei Angeln beweglich aufgehängt sind, dargestellt. Im Boden, neuerdings auch an der Seite der Converter, befinden sich 7—13 Formen mit 7—13 Düsen, durch welche die gepresste Luft, eine der beiden Angeln durchziehend, eintritt. Mittelst Dampfkraft lässt sich das Gefäss leicht bewegen und in jeder Lage festhalten. Ein Converter misst im Lichten ungefähr 5 M. in der Höhe, 1,5—1,8 M. lichter Durchmesser und fasst 5—8 T.; in der Regel arbeiten je ein Paar nebeneinander. Als Rohstoff verwendet man graues, hochgekohltes Eisen mit 1,5—2 Proc. Silicium (zur Wärmeerzeugung); Mangan kann Silicium theilweis ersetzen. Nur das Silicium ist im Stande, die zum Flüssigerhalten des Metalles erforderliche Temperatur zu liefern. Lichtgraues oder stark halbirtes (also siliciumärmeres) Roheisen muss vor dem Einleiten in die Birne weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, d. h. in graues verwandelt werden; auch ist bei Anwendung siliciumärmeren Eisens stark erhitzte Luft erforderlich. Dunkelgraues Eisen erfordert wie beim Heerdfrischprocesse weniger Brennmaterial als helleres.

Bessemerprocess. Nachdem (bei Inbetriebsetznng) der Converter vorgewärmt ist, wird er geneigt, um durch seine Mündung das in einem Kupolofen (neuerdings auch wohl im Flammofen) vorgeschmolzene, in einer Rinne ihm zufliessende Roheisen aufzunehmen. Er wird bis zur Hälfte gefüllt, in die Ruhelage zurückgebracht, das Gebläse in Thätigkeit gesetzt und der Vorgang beim *Verfahren der Rückkohlung* in 20—30 Minuten vollendet. In der I. Schlack- oder Feinenperiode, sie dauert 5—6 Minuten, ist die aus der Mündung herausschlagende Flamme schwach leuchtend, röthlich braun bis gelb gefärbt. Es findet lebhaftes Funkensprühen statt, die Temperatur erhebt sich auf 2900° C., der graphitartig gebundene Kohlenstoff wird chemisch gebunden (das Eisen gefeint), es verbrennt nur wenig Silicium; Mangan und Eisen werden oxydirt. In der II. Koch- oder Stahlbildungsperiode, sie dauert 6—8 Minuten, ist die Flamme von Kohlenoxyd hellleuchtend blau; es findet lebhaftes Kochen, schwache Eruption feurig-flüssiger Schlackenmassen und Oxydation des Kohlenstoffs statt. In der III. Frischperiode, sie dauert 5—6 Minuten, entsteht unter heftigem Geräusch und unausgesetztem Funkensprühen — die Flamme ist namentlich an den Rändern violett, grünlich und bläulich gefärbt — Stabeisen oder

selbst verbranntes Eisen. Gegen Ende dieser Periode nimmt die Flamme rasch ab und hört plötzlich auf. Man neigt den Converter und lässt 5—10 Proc. Spiegeleisen bezhgsw. Ferromangan zufliessen. In etwa 5 Minuten ist der Stahl gebildet. [In dem Maasse, als man von vornherein manganreiches Roheisen verwendet, wird der letzte Act (Spiegeleisenzusatz) wie bei dem Verfahren der partiellen Entkohlung entbehrlich.] Der Converter wird wiederum geneigt, um seinen Inhalt in einen Behälter zu ergiessen, damit sich die Schlacke oben ansammele und der Stahl in stählerne Formen abgezogen werden könne. Man füllt die Formen rasch über die Hälfte und lässt dann langsam nachlaufen, um die Bildung von Blasen in den Gussstücken zu vermeiden. — Das Ende des Vorganges sowie der Verlauf werden spectralanalytisch verfolgt. In dem Augenblick, wo Mangan und damit die Linien im gelbgrünen und grünen Felde des Spectrums verschwinden und das letztere ein continuirliches wird, ist alles Roheisen in Schmiedeeisen übergeführt. Die Natriumlinie erscheint vom Schlusse der ersten Periode bis zu Ende des Processes. Das Spectrum ist nach Wedding nicht ein Kohlenoxyd- sondern ein Manganspectrum, dem die Linien des Eisens, der Alkalien u. s. w. beigemengt sind. — Das Ferromangan wird nach Bessemers Patent (kostspieligstes Verfahren) durch längeres Erhitzen von Gusseisengranalien, Mangansuperoxyd, gepulvertem Flaschenglas und Holzkohle in Graphittiegeln auf hohe Temperatur dargestellt. Je höher die letztere, um so grösser ist der Mangangehalt der Legirung. Henderson in Glasgow erhitzt auf der aus Kokspulver hergestellten Heerdsohle eines Simenschen Ofens ein inniges Gemenge von Mangancarbonat, Eisenoxyd und Holzkohlenpulver mit reducirender Flamme auf Rothgluth und gewinnt dadurch nach mehreren Stunden einen Eisen und Mangan enthaltenden Metallschwamm, welcher bei Weissgluth zu einem Regulus mit 20—30 Proc. Mangan zusammenschmilzt. Thomson setzt der Hendersonschen Masse, um eine die reducirten Metalle vor Oxydation schützende Decke zu erzeugen, auf 100 Th. Manganerz 30 Th. Kochsalz und 10 Th. Kalk zu.

Beim Verfahren der *partiellen Entkohlung* (schwedisches Verfahren) ist der in gleicher Weise vollzogene Vorgang schon in 4—10 Minuten vollendet. Es erfordert sehr reines, mit Holzkohle erschmolzenes Roheisen. Die erste Periode dauert 17, die zweite 6, die dritte 1—2 Minuten.

Zur Cementstahldarstellung werden die oblongoiden Barren jeder für sich in womöglich luftdicht verschlossenen Kasten aus feuerfestem Material (Retorten) in stickstoffhaltiges Kohlenpulver (Cementirpulver) eingebettet und langsam (in 8—10 Tagen) auf Kirschrothgluth (1000—1170° C.) angewärmt, ebenso lange darauf belassen und ebenso lange allmählig abgekühlt. Dabei findet eine Volumvergrösserung von 7,76 auf 7,71 spec. Gew. statt. Das feinkörnige, fadige Gefüge geht in ein mehr schuppiges über. Die Barren sind

mit kleinen Blasen bedeckt. Daher auch der Name Blasenstahl. Der Brennmaterialverbrauch beträgt 75 Proc. vom Stahl.

Zur Darstellung von Martinstahl werden je 900 Kg. reinen Roheisens auf dem Heerde eines mit Generativfeuerung versehenen Flammofens eingeschmolzen und jede halbe Stunde etwa ebensoviel (900 Kg.) weissglühende Schmiedeeisenabfälle zugegeben, bis das Metall eine teigige, dem Schmiedeeisen entsprechende Beschaffenheit angenommen hat. Darauf erfolgen wiederum mehrere Zuschläge von zusammen 800 Kg. Roheisen, um dünnflüssigen Stahl zu erzeugen. Jede Charge dauert 10 Stunden und liefert 3500 Kg. Stahl. Es werden täglich deren zwei gemacht. Man verliert 8—13 Proc. an Abbrand und Abfall.

Uchatiusstahl wird (namentlich in Schweden) durch Zusammenschmelzen von granulirtem weissem Roheisen mit Eisenerz und Braunstein in $1^{3}/_{4}$—$2^{1}/_{2}$ Stunden erhalten, hämmerbarer Guss (S. 169) durch Glühen von weissem Eisen mit oxydirenden Stoffen, namentlich Rotheisenstein. Hargreave's, sowie Heaton's Stahl erzeugt man durch Zusammenschmelzen von Natriumsalpeter, Roheisen und Eisenoxyd und mehrmaliges Umschmelzen des Products, Wootz- und Damaststahl durch Glühen von aus sehr reinem Magneteisenstein direct durch Rennarbeit gewonnenem Schmiedeeisen in kleinen dicht verschlossenen Tiegeln mit Baumblättern. Der Stahl kommt dabei theilweis zum Schmelzen.

II. *Raffinirung des Stahls.* Gärben. Die Stäbe von Rohstahl werden in Bündel von gleichartiger Beschaffenheit sortirt, diese schweisst man zusammen, bringt sie unter den Hammer und reckt sie aus. Das Verfahren wird (2—5mal) wiederholt. Das Umschmelzen geschieht in geschlossenen, aus sehr feuerfestem Stoff gefertigten Tiegeln, häufig unter Zusatz von Kohle, Wolfram, Braunstein, in der Regel durch Koksfeuerung ohne Gebläse in 3—4 Stunden. Die Tiegel fassen durchschnittlich 14 Kg., bei Darstellung von Massenstahl bis zu 45 Kg.; sie sind nur dreimal brauchbar; der Ofen bedarf nach fünftägiger Benutzung der Reparatur. Das Ausschmieden geschieht wie beim Gärben. Gussstahl ist schwieriger schweissbar als Heerd- und Cementstahl.

Härten des Stahles. Man giebt den weichen Stahlgegenständen zunächst eine etwas grössere als die gewünschte Härte, indem man sie rasch im offenen Feuer, glühenden Sande, Glühofen (in Kapseln) rothbraun- oder kirschrothglühend macht und dann für höchste Härte in gut wärmeleitenden Flüssigkeiten (Salzlösungen, verd. Säuren, Quecksilber),

für niedrigste in schlecht leitenden (Oel, Talg, Wachs, Seife), für mittlere in Wasser (je kälter dieses, um so härter wird der Gegenstand) ablöscht. [Feilen werden in Lösungen, blanke Waffen und Messerschmiedewaaren in fettigen Flüssigkeiten, Federn und Sensen in geschmolzenem Talg, Damascenerklingen an ein rasch gedrehtes Rad gebunden, gehärtet.] Man nimmt dem Gegenstande dann den Ueberschuss von Härte durch das Anlassen d. h. durch Erwärmung in offenem Feuer, auf glühenden Platten oder in Metallbäder unter Beobachtung und Innehaltung der gewünschten Temperatur und Härte an der sog. Anlauffarbe (gelb für harte, blau für zähe und elastische Gegenstände).

Die Anlauffarbe muss sein blassgelb (220° C.) für chirurgische Instrumente; strohgelb (230° C.) für Rasirmesser, Federmesser, Grabstichel; braun (255° C.) für Scheeren, Meissel; purpur (277° C.) für Tischmesser; hellblau (288° C.) für Klingen und Uhrfedern; dunkelblau (293° C.) für feine Sägen, Bohrer, Dolche, schwarzblau (316° C.) für Hand- und Stichsägen.

Verstählung. Guss- und schmiedeeiserne Gegenstände, die nicht durch und durch, sondern nur in der äussersten Schicht aus Stahl zu bestehen brauchen, werden an ihrer Oberfläche dadurch in Stahl verwandelt, dass man sie (ähnlich der Cementstahlgewinnung) in pulverförmige Mischungen einbettet und glüht. Für gusseiserne Gegenstände sind die letzteren entkohlender Art: Braunstein (Eisenoxyd, Eisenerz), für schmiedeeiserne kohlender Art: Cementpulver, Blutlaugensalz, Colophonium s. a. Hartguss S. 169. Die Ausführung geschieht wie bei der Darstellung von Cementstahl, nur rascher (36—72 Stunden).

Eine ganz dünne Verstählung erreicht man durch Bestreuen des kirschrothglühenden Gegenstandes (z. B. einer Messerklinge) mit Blutlaugensalz oder mit Mischungen ähnlich wirkender Stoffe und rasches Abkühlen in kaltem Wasser. — Beim Stahlstich werden die Platten, um sie leichter bearbeiten zu können, oberflächlich in weiches Eisen verwandelt (entkohlt), dann gravirt und nun, um sie widerstandsfähiger beim Drucke zu machen, wieder in Stahl verwandelt (gekohlt).

Chemische Aufsicht s. S. 158.

2) Zinn.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. Zinn, eines der nützlichsten, aber nur sparsam vorhandenen Metalle. Ein Gehalt von Eisen, Arsen, Antimon, Kupfer beeinträch-

tigt die Weichheit, ein solcher von Arsen und Antimon die Geschmeidigkeit, ein solcher von Blei, Eisen, Arsen und Kupfer die Farbe und den Glanz des Metalles. Je reiner es ist, um so stärker schreit es. Verwendung: 1) Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wegen seiner Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 228^0 C.) und der Unschädlichkeit seiner Verbindungen wurde es, bevor die irdenen Waaren, namentlich Porzellan, in Gebrauch kamen, allgemein zur Herstellung von Hausgeschirr, jetzt noch zu der von Destillirblasen, Kühlapparaten u. dergl. verwandt. Man legirt es zu diesem Zwecke meistens mit Blei (s. Legirungen). Gegenwärtig wird es namentlich zum Ueberziehen weniger edeler Metalle, besonders von Eisen und Kupfer, benutzt. 2) Wegen seiner Dehnbarkeit (nur von Gold und Silber übertroffen) walzt man es zu dünnen Platten: Stanniol und unechtem Silberschaum; das erstere namentlich für den Beleg der Spiegel. Es wird dazu, um es fester und weniger leicht löslich in Quecksilber zu machen, mit etwas Kupfer legirt. 3) Wegen der Eigenthümlichkeit des Zinns in Verbindung mit anderen Metallen (namentlich Kupfer, Zink, Wismuth, Antimon) seine werthvollen Eigenschaften noch zu steigern, legirt man es mit diesen. Solche Legirungen: Bronze, Kanonen-, Glockenmetall, Argentan, Britannia-Metall, Metall für die Axenlager der Eisenbahnwagen sind härter, politurfähiger und klingender als Zinn (s. Legirungen). 4) Sehr ausgedehnt wird es zur Darstellung von Zinnverbindungen, welche als Beize und zur Erhöhung der Schönheit der Farben in der Zeugfärberei und Druckerei benutzt werden, verwandt, namentlich von Zinnsalz $SnCl_2$, $2H_2O$ und Natriumstannat $SnO(ONa)_2$. Mussivgold SnS_2 wurde früher zum unechten Vergolden benutzt. **Statistik.** England, Cornwallis, mehr noch Peru, Australien und Holland (Banca und Biliton) liefern die grösste Menge und das reinste Zinn (12250 T.), das Erzgebirge etwa 3000 T. Im deutschen Reiche wurden 1874 4986 T. eingeführt. Der Preis schwankte in den letzten Jahren zwischen 1760 und 3300 M. für die Tonne. **Nebenproducte.** Arsenigsäureanhydrid, mitunter auch Wismuth, wolframsaures Natrium, Kupfer.

Rohstoff. Zinnstein SnO_2 mit 78,6 Proc. Zinn. Das Erz kommt entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte im krystallinischen Schiefer- und Massengestein auf Stock-

werken, Lagern, Gängen, namentlich in Cornwallis und im Erzgebirge vor oder findet sich auf secundären Lagern, dann reiner (natürliche Schlemmung), in Gestalt abgerundeter Körner im Seifengebirge (Seifenzinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla), namentlich auf Malacca, Banca, Biliton (Ostindien). — Das Erz ist sehr arm (enthält in Cornwallis 2 Proc., in Sachsen nur $^1/_3 - ^1/_2$ Proc. Zinnsäure) nebst Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon, Arsen, Schwefel, Eisen, Zink, Wolfram, Molybdän u. A.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung besteht in der Reduction der Zinnsäure durch Kohlenstoff. Sie wird erschwert durch die grosse Menge von Schwefel-, Arsen-, Antimon- und gediegenen Metallen (Wismuth, Kupfer u. A.), die bei der hohen Temperatur, welche die Reduction der Zinnsäure erfordert, mit reducirt und in das Zinn eingeführt werden, ferner durch die Leichtoxydirbarkeit und Flüchtigkeit des Zinns, welche Verluste an eben reducirtem Metall (durch die Gebläseluft) herbeiführt, endlich durch die Leichtverschlackbarkeit des mit basischen und negativen Eigenschaften ausgestatteten Zinnoxyds. — Die Verhüttung zerfällt in 1) die möglichst ausgedehnte Aufbereitung des Erzes, dieselbe ist des hohen spec. Gewichts der Zinnsäure wegen nicht schwierig; 2) eine zum Theil in diesen Process eingeschobene Röstung, um aus den Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen (unter Zusatz von kohlehaltigen Substanzen), einerseits Schwefel und Arsen zu verflüchtigen, andererseits specifisch leichtere und darum leichter wegschlämmbare Oxyde herzustellen; 3) häufig, aber nicht immer (Cornwallis, Zinnwald) die Beseitigung von Wolfram durch Verschmelzen des Erzes mit Soda (oder Kochsalz). Das wolframsaure Natrium wird durch Auslaugen entfernt. Darauf folgt 4) (in Sachsen) die Entfernung von Wismuth, nebenbei Eisen und Kupfer durch Extraction des Productes mit Salzsäure (6 Proc.), [das Wismuth wird nachher aus der Lösung mit Wasser gefällt]. Den Gehalt des Zinnsteins an fremden Bestandtheilen drückt man so von neun Zehntel auf ein Zehntel herab. Das durch diese Reinigungsprocesse auf das Dreissig- bis Vierzig-, in Sachsen auf das Hundertundfünfzigfache angereicherte Erz wird 5) durch Kohle zu „Werkzinn“ reducirt und letzteres von noch vorhandenen fremden Metallen durch Saigern raffinirt. — Die

Uebersicht der Zinngewinnung:

Zinnerz
(Bergzinn und Zinnseifen)

aufbereitet

im Flammofen geröstet

weiter aufbereitet

erforderlichenfalls mit Soda verschmolzen und darauf mit Wasser ausgelaugt

- gelöst: Wolframsaures Natrium
  - durch Concentration und Krystallisation gewonnen: → wolframsaures Natrium
- Rückstand: Erz
  - erforderlichenfalls mit Salzsäure behandelt
    - Rückstand: Erz
      - mit Steinkohle verschmolzen
        - (in England) in Flammöfen
        - (in Deutschland) in Schacht- (Spuröfen)
      - Werkzinn raffinirt durch
        - Saigern und Polen (England) → Blockzinn
        - oder Pauschen (Deutschland) → Stangen- oder Rollen-Zinn
    - in Lösung: Wismuth-, Eisen-, Kupfer-Chlorverbindungen
      - mit Wasser gefällt
        - Niederschlag: Wismuthoxychlorid
          - reducirt → Wismuth
        - gelöst: Eisen- u. Kupfer-Chlorverbindungen
          - mit Eisen gefällt → Kupfer

Schlacken und anderen Schmelzabfälle (Eisensauen, Flugstaub u. A.) gehen zur Aufbereitung zurück oder werden wieder mit neuem Erz zusammen oder für sich (Schlackentreiben) verschmolzen. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Das Rösten geschieht in Flammöfen, an die sich häufig (Sachsen) lange Canäle und Giftthürme zur Aufnahme des Arsenigsäureanhydrids schliessen; ebenso das Schmelzen mit Soda. Der Reductionsprocess wird mit Steinkohle und wenig Schmelzzuschlägen in England in Flammöfen, in Deutschland in Schachtöfen, [zur raschen Fortnahme des Metalles aus dem Einflusse des Gebläses in Spuröfen mit offenem Auge] vorgenommen. Flammöfen haben den Vorzug rascheren Betriebs, daher grösserer Production und grösserer Schonung des reducirten Metalles, weil kein Gebläse vorhanden; sie ermöglichen das Absetzen fremder Bestandtheile im Ofen. Das Metall muss aber länger dort bleiben, wird daher leichter verflüchtigt, leichter verschlackt und weniger rein. In Schachtöfen werden die fremden beim Rösten nicht beseitigten Elemente besser verflüchtigt, die fremden Oxyde weniger reducirt und in das Zinn eingeführt als verschlackt. — Das Saigern (in England) geht nur für weniger reine Sorten dem Polen voran. Es wird in den Erzöfen ähnlichen Flammöfen ausgeführt. Reines Zinn fliesst ab, die schwerschmelzbaren Metalle bleiben zurück. Das Polen geschieht durch Eintauchen von grünen Holzstangen in den mit geschmolzenem Metall gefüllten Läuterkessel. Das Metall kommt in eine wallende, sprudelnde Bewegung, bei der die leichter oxydirbaren Metalle durch die fortwährende Berührung mit der Luft oxydirt und als Schaum oder Bodensatz abgeschieden werden. — Das Pauschen (Deutschland) besteht im Ausgiessen des flüssigen Metalles auf eine etwas geneigte, mit Lehm überzogene Eisenplatte, auf der eine zinnreiche (36—85 Proc.), schwer schmelzende Legirung (Saigerdörner) zurückbleibt, während reines Zinn abfliesst. Der Process wird erforderlichenfalls wiederholt.

Chemische Aufsicht. Zur Prüfung der Zinnerze reducirt man die Probe mit Cyankalium, löst den entstandenen Metallschwamm in Salzsäure, fällt daraus das Zinn mit Zink, nimmt es wiederum in Salzsäure auf und bestimmt es durch Titrirung mit Kaliumpyrochromat bei Gegenwart von Jodkaliumkleister.

3) Zink.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Zink, in grösserer Menge vorhanden als das Zinn; es wird, weil es bei niedriger Temperatur (412 ° C.) schmilzt, glatte und feine Abrisse giebt, ausgedehnt zum Guss (selbst Hohlguss) an Stelle der theuereren Bronze, der Steinmetzarbeiten und Holzschnitzereien verwandt. Galvanische Verkupferung ver-

leiht dem Zinkguss das Ansehen von Bronze. Die Anwendung zu Kochgeschirren ist wegen der Leichtangreifbarkeit des Metalles ausgeschlossen; übrigens schützt eine dünne Carbonatschicht, mit der sich das Metall in feuchter Luft überzieht, den Kern. — Die Eigenschaft des spröden Metalls, etwas über 100^{0} erhitzt dehnbar zu werden und im hohen Grade auch bei gewöhnlicher Temperatur zu bleiben, begründet die Verwendung von zwei Drittel der Gesammtproduction zu Blech an Stelle des theuren Kupfer- und leicht zerstörbaren Weiss- (Eisen-) blechs. [Ein Blei- und Eisengehalt beeinträchtigt die Walzbarkeit des Zinks.] — Zinkdraht besitzt grosse Geschmeidigkeit und leidet nicht wie Eisendraht durch Torsion, ist billiger als Kupferdraht, aber weniger fest als beide. — Das Zink liefert mit anderen Metallen, namentlich mit Kupfer und Zinn werthvolle, ausgedehnt verwandte Legirungen (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber u. A. s. Legirungen). — Weil Zink grössere Affinität zum Silber besitzt als Blei, dient es in ausgedehnter Weise zur Entsilberung von silberarmem Blei (s. Silbergewinnung). — Ferner findet es Anwendung zur Erzeugung des galvanischen Stromes. zum Ueberziehen von Eisenblech und Draht, zur Darstellung von Zinkpräparaten (Zinkweiss, Zinkvitriol u. A.).

Nebenproducte: 1) Zinkstaub (mit einem Gehalt von 8—10 Proc. Zinkoxyd) zur Reduction in der Indigofärberei, als Anstrich für Eisen, zur Gewinnung von Cadmium benutzt. 2) Zinkofenrauch, gleichfalls zur Cadmiumgewinnung verwandt. 3) Destillationsrückstand, mitunter Rohstoff für weitere Metallgewinnung (Blei, Kupfer u. A.).

Statistik. Die Gesammtproduction betrug 1875 118200 T. Davon lieferte Schlesien mehr als ein Drittel, ganz Preussen etwa die Hälfte, die nächstgrösste Menge Belgien, dann folgt in der Production England. — 1873 wurde für 19 Mill. M. Zink aus Deutschland ausgeführt.

Rohstoff. (Zugleich für die Gewinnung von Cadmium) 1) Edler Galmei, Zinkspath, $CO.O_2Zn$, mit 52 Proc. Zink, vorzüglich in Kalkstein und Bitterkalk, Lager, Stöcke, Nester sehr verschiedener Formationen bildend (Schlesien, Rheinprovinz, Westphalen, Belgien, Spanien, Sardinien). 2) Zinkblende, ZnS, mit 66,9 Proc. Zink, meist mit anderen Schwefelmetallen auf Erzgängen (seltener Lager bildend), eingesprengt in den verschiedensten Gesteinen (Freiberg, Rheinpro-

vinz, Belgien, Schweden). [3) Kieselgalmei, $SiO_2.O_2Zn, H_2O$.] 4) Rothzinkerz, ZnO (New-Jersey). 5) Zinkhaltige Abfälle und Rückstände von der Blei- und Eisengewinnung.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung besteht (nach der Aufbereitung des Erzes) in der Erzeugung von 1) Zinkoxyd; entweder durch Glühen von Galmei, wobei Kohlensäureanhydrid und Wasser entweichen, oder durch Rösten von Blende, wobei Schwefligsäureanhydrid fortgeht, und 2) Reduction des so erzeugten Zinkoxyds durch Kohlenstoff bezhgsw. Kohlenoxyd bei hoher Temperatur.

Das Glühen der Galmei bezweckt nicht nur die Entfernung der flüchtigen Bestandtheile, welche beim Reductionsprocess Wärme und somit Brennstoff unnütz verbrauchen, die Temperatur herabstimmen und zur Oxydation des Metalles Veranlassung geben würden, sondern es erstrebt auch eine Lockerung des Erzes zum besseren Eindringen des reducirenden Kohlenoxyds. — Da die Reduction bei einer höheren (1300 ⁰ C.) als der Siedetemperatur (1200 ⁰ C.) des Zinks stattfindet, so destillirt das Metall ab. Dabei wird stets ein kleiner Theil des Zinks wieder durch die in der Vorlage enthaltene Luft und Kohlensäureanhydrid oxydirt; es erfolgt daher anfänglich mit Zinkoxyd innig gemengtes pulverförmiges Zink (Zinkstaub). Um einer Oxydation durch Kohlensäureanhydrid möglichst vorzubeugen [sie findet bei einem gewissen Grade unter Weissgluth (1500⁰ C.) statt], verwendet man einen Ueberschuss von Brennstoff; der letztere wirkt stets reducirend auf das Kohlensäureanhydrid. Cadmium (und Blei) destilliren im Anfang des Processes mit über. — Die Gewinnung aus Blende ist theurer, erfordert weit mehr Röstkosten als die aus Galmei, die Destillationsapparate werden mehr angegriffen und es erfolgt, weil die Erze unreiner sind, ein weniger reines Zink. Sie wurde früher, bei geringer Nachfrage des Metalls und weniger vollkommenen Apparaten weniger betrieben.

Man erstrebt wegen des grossen Verlustes bei der Zinkverhüttung auf trockenem Wege (16—18, früher 30 Proc). bislang erfolglos das Zugutemachen auf nassem Wege, z. B. durch Extraction des Erzes mit Salzsäure, Fällung des Eisens aus dieser Lösung durch Zinkoxyd, darauf des Zinkoxyds durch Kalk und Reduction desselben. [In der Rhenania bei Aachen wird die Blende vor dem Rösten dadurch von 8 auf 40 Proc. Schwefelzink angereichert, dass man ihr durch Behandlung mit den sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern (s. Chlorkalkfabrikation) den Kalk entzieht.]

Ausführung. Das Glühen (Brennen) der *Galmei* geschieht für Stückerze in Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb, für Feinerz in Flammöfen. Dieselben besitzen in der Regel zwei etagenartig übereinliegende Heerde, welche

die Flamme nach einander bestreicht. — Das Rösten der *Blende* erheischt wegen der Dichtigkeit des Erzes vorhergehende Zerkleinerung und fortwährende Bewegung desselben, wegen der Schwerzersetzlichkeit des dabei entstehenden Zinksulfats hohe Temperatur bezhgw. lange Dauer des Processes. Dadurch wird die Gewinnung des Schwefligsäureanhydrids sehr erschwert, es gelangt zu viel Luft mit in die Bleikammern. Nicht zersetztes Sulfat geht beim Reductionsprocesse, indem sich wieder Zinksulfid bildet, verloren.

Das Rösten geschieht in (Haufen) Schacht-, Flamm- (in der Regel zweietagig) und Gefässöfen; in den beiden letzteren, um das Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation zu gewinnen. Weil das Austreiben der letzten Theile Schwefel viel Brennstoff kosten und bedeutende Zinkverluste herbeiführen würde, lässt man 1—2 Proc. Schwefel im Röstgut. — In Gerstenhöfer's Schüttofen (S. 151) wird das Erz nur auf 6 Proc. Schwefel abgeröstet, es erheischt daher die Beendigung des Processes im Flammofen. In dem allgemein sich einführenden Ofen von Hasenclever und Helbig (S. 151) gelangt das im Gefässofen (Muffel) nicht ganz abgeröstete Material direct in einen damit verbundenen Flammofen. Von den 32 Proc. Schwefel des Erzes werden 20 Proc. als Schwefligsäureanhydrid gewonnen, 7 Proc. entweichen, 5 Proc. bleiben in der Regel in Form von Sulfat in dem Röstgut zurück. Dem Vorschlag, die Wärme zur Röstung der aus den Reductionsöfen abziehenden Feuerung zu entnehmen, hat die Praxis nicht entsprochen.

Die Reduction geschieht, da sich die zur Herabdrückung des Zinkverlustes sinnreich ersonnenen Schacht- und Flammöfen bis lang nirgends bewährt haben (mit viel Brennstoffverbrauch) in theuren Gefässöfen) aus feuerfestem Thon. Das Erz muss fein zerkleinert sein. Die Gefässe halten nur 4—6 Wochen. Bei alkalischen Erzen verwendet man Thone, welche keine freie Kieselsäure enthalten, für kieselige setzt man, um die Feuerbeständigkeit des Thones zu erhöhen, noch Quarzmehl zu. Beim Bau der Oefen wird, um letztere vor dem Angriff der Zinkdämpfe zu schützen, von (ungebundener) Kieselsäure möglichst freier Thon gewählt. In Deutschland verwendet man meistens Muffeln (schlesisches Verfahren), in Belgien Röhren (belgisches Verfahren). Neuerdings werden auch Muffeln und Röhren combinirt benutzt. Die absteigende Destillation in Tiegeln (englisches Verfahren) ist, weil sie zu viel Kohlen verbrauchte, fast ganz verlassen. — Das dampfförmig austretende Zink gelangt in geeignete Vorlagen, wird dort mittelbar durch die umgebende Luft abgekühlt und verdichtet.

Beim *schlesischen* Verfahren (in Schlesien, Westphalen, Belgien angewandt) werden etwa 72, aus feuerfester Masse gefertigte, ungefähr 2 Meter lange Muffeln a und a′ (Fig. 33) in einem gewölbten Ofen (Fig. 33) in der Art aufgestellt, dass auf den beiden breiten Seiten desselben in zwei übereinanderliegenden Reihen je 18 Stück stehen

und die Flammen von zwei an der entgegengesetzten schmalen Seite befindlichen Feuerungen zwischen den Bänken hinziehen und so die Muffeln seitlich berühren. Die Flamme gelangt entweder durch

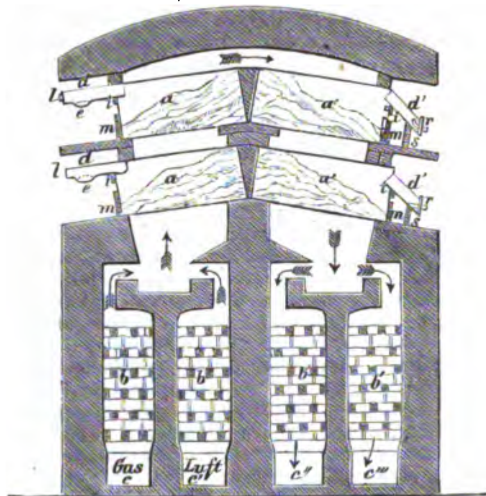


Fig. 33.

eine Oeffnung im Gewölbe ins Freie (altschlesisches Verfahren a', d' Fig. 33) oder zieht (wobei man sie besser ausnützt und so an Brennstoff spart), gegen das Gewölbe, kehrt von da, indem sie namentlich den unteren Theil der Muffeln vollständig umspielt, zum Heerd zurück und gelangt durch eine Oeffnung in letzterem in die Esse (schlesisch-belgisches Verfahren). Beim altschlesisch-belgischen befindet sich vor jeder Muffel, um das reducirte Zink aufzunehmen und vor der oxydirenden Luft zu schützen, eine kleine Vorlage d (Fig. 33), aus Chamottemasse, über die zum weiteren Schutz noch lose eine Blechdüte (Alonge) geschoben ist. — Die Muffeln werden der Reihe nach etwa alle 48 Stunden neu beschickt und etwa alle 24 Stunden „gezogen", d. h. aus der Vorlage wird nach Fortnahme der Blechdüte das dort angesammelte Metall e (Fig. 33) herausgezogen, in eine Form gegossen und dadurch zugleich geläutert; den dabei gewonnenen Zinkstaub reducirt man meistens nachher für sich. Beim altschlesischen Verfahren fliesst das Metall direct in Formen (a', d', s, Fig. 33). — Der Verbrauch an Kohlen, Erz, Thon verhält sich bei diesen drei Methoden wie die Zahlen 50, 35, 15.

Beim *belgischen* Verfahren liegen 70—150 Röhren oder Retorten, $1-1^1/_2$ M. lang, 15 Ctm. weit, ungefähr 15 Kg. Erz fassend, an Stelle der Muffeln schräg in den übrigens gleich eingerichteten Oefen und werden vom Feuer rings umspielt. Auch sie sind in gleicher

Weise mit Vorlage und Alonge versehen und werden in gleicher Weise, nur öfter, geladen (manövrirt) und gezogen. — Bei der Verarbeitung von Kieselgalmei, welcher besonders gutes Metall liefert, arbeitet man, weil hohe Temperatur zur Zersetzung erforderlich ist, mit wenig (70) Röhren und directer Feuerung.

Vergleichung der schlesischen und belgischen Methode:

	Schlesische (Muffeln)	Belgische (Röhren)
Geeignetes Erz	ärmeres	reicheres
Anlagekosten	geringer	höher
Kohlenverbrauch	grösser	geringer
Verbrauch an Gefässen	geringer	grösser
erforderliche Zerkleinerung des Erzes	weniger fein	feiner
Arbeit	leichter	schwieriger
Production	geringer	grösser
Kosten	höher	ein Drittel bis ein Viertel niedriger.

Die Heizung geschieht mittelst Stein- oder Braunkohle auf einem Treppenrost, neuerdings immer mehr durch Gasfeuerung, wodurch sich die Ausbeute um 2 Proc. erhöht hat. Die Luft zum Verbrennen wird entweder nach Siemens (Regenerativfeuerung *) (Fig. 33), noch rationeller und allgemeiner dadurch vorgewärmt, dass man sie im Zickzack die heissen Ofenwandungen durchziehen lässt (Boëtius). — Zur Blechfabrikation wird das Rohzink noch zur Verschlackung der Verunreinigungen im Flammofen raffinirt.

Chemische Aufsicht. Zur Bestimmung des Zinkgehaltes der Erze (genauer und bequemer auf nassem als auf trockenem Wege) wird das Erz in Salzsäure bezhgw. Königswasser gelöst, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden, ebenso Mangan und Eisen (z. B. durch Ammoncarbonat) und der Zinkgehalt dann mittelst titrirter Natriumsulfidlösung festgestellt.

Das Ende der Reaction wird durch Bleipapier oder durch Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid erkannt, aus welchem letzteren sich erst nach Ausfällung des Zinks schwarzes Eisensulfid abscheidet. Man stellt die zu einer solchen Schwärzung erforderliche Menge der Natriumsulfidlösung ein für allemal fest und bringt sie jedesmal in Abrechnung.

4) Cadmium.

Erzeugnisse und Verwendung. Cadmium, dasselbe wird zu leichtflüssigen Metalllegirungen (s. d.), z. B. Woods Metall: 3 Th. Cadmium, 4 Th. Zinn, 15 Th. Wismuth, 8 Th. Blei, Schmp. 70 ° C.), welche man zum Clichiren von Holzschnitten

*) Einrichtung der Siemens'schen Regenerativfeuerung s. S. 39.

und Stereotypplatten, als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (Anlassen des Stahles) benutzt, verwandt; ferner zur Bereitung von Cadmiumamalgam als Zahnkitt. — **Präparate:** Cadmiumsulfid, CdS, wird als gelbe Malerfarbe (jaune brillant), „en pâte" zum Färben von Toiletteseife benutzt. **Statistik.** Jährliche Production: 110 Kg. in Engis (Belgien), 100 Kg. in Preussen.

Rohstoff. Das erste Destillat bei der Zinkgewinnung (Zinkofenrauch und Zinkstaub).

Fabrikation. (Selten auf nassem Wege.) In der Regel destillirt man wiederholt das cadmiumhaltige Zink (Zinkofenrauch und Zinkstaub) in Muffeln oder Retorten mit Holzkohle bei möglichst niedriger Temperatur (Rothgluth), da das Cadmiumoxyd früher als das Zinkoxyd zersetzt wird.

5) Blei.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Blei. Dasselbe wird a) wegen seiner Dehnbarkeit und Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 325° C.) zur Herstellung von Röhrenleitungen und von Folie verwandt. Die Dehnbarkeit wird durch einen Gehalt an Bleioxyd, Arsen, Antimon, Zink, Wismuth sehr beeinträchtigt. [Die geringe absolute Festigkeit des Metalls, sowie die Giftigkeit seiner Verbindungen schliessen eine ausgedehnte Benutzung aus. Die Gegenwart geringer Mengen von Salzen im Wasser verhindert eine Lösung des Bleies; reines Wasser greift es unter Bildung von unlöslichem Hydrocarbonat an.] b) Wegen seiner Unangreifbarkeit durch Schwefelsäure ist es unentbehrlich bei der Fabrikation und Verwendung derselben. c) Wegen seiner Legirungsfähigkeit, namentlich mit Antimon, Zinn und Arsen, wird es zur Fabrikation von Letternmetall, Flintenschrot, Schnellloth, Orgelpfeifen, Zapfenlagern, Schiffsnagelmetall u. A. (s. Legirungen) benutzt. d) Wegen seiner Affinität zu den Edelmetallen, von denen es sich durch Oxydation leicht wieder trennen lässt, verwendet man es ausgedehnt bei der Gewinnung derselben. e) Bleipräparate (ein Kupfergehalt beeinträchtigt die Verwendung): namentlich Bleiweiss, Bleizucker, Mennige, Bleiglätte, Bleichromat. — **Nebenproducte:** Häufig Rohstoff zur Gewinnung anderer Metalle (Gold, Silber, Antimon, Kupfer u. A.), Schwefligsäureanhy-

drid, Arsenigsäureanhydrid. — **Statistik**: Production 1875: 274700 T. Davon lieferte das deutsche Reich und Spanien etwa je ein Fünftel, Grossbritannien etwas mehr; dann folgen Italien (ein Siebentel), Frankreich (ein Vierzehntel), Belgien, Oestreich-Ungarn, Russland, Schweden. — Von Preussen wird mehr als die Hälfte in der Rheinprovinz (Aachen, Cöln, Coblenz), ein Sechstel in Hannover (Harz), etwas weniger in Schlesien, das übrige in Hessen-Nassau und Westphalen gewonnen.

Rohstoff. Bleiglanz, PbS, mit 86,57 Proc. Blei. Derselbe kommt entweder auf Lagern in sedimentären Gesteinen, namentlich Kalkstein (in England, Spanien, Kärnthen, Schlesien [Tarnowitz], Rheinprovinz) vor, oder auf Gängen in den älteren krystallinischen Gesteinen (Oberharz, Nassau, Freiberg, Ungarn).

Aller Bleiglanz enthält Silber (0,01—0,09 Proc.), entweder als isomorphes Schwefelsilber oder als eingesprengtes Silbererz; der auf Gängen vorkommende ist ärmer an Silber, aber auch verhältnissmässig freier von anderen Metallen. Der auf Lagern ist silberreicher, enthält aber theils beigemengt, theils in Form isomorpher Verbindungen mit fremden Metallsalzen, namentlich Kupfer-, Schwefel-, Arsenikkies, Zinkblende, Antimonverbindungen, Fahlerz u. A. Der Bleiglanz wird auch zur Glasur von Töpferwaaren, als Streusand u. A. verwandt. — Ohne grössere hüttenmännische Bedeutung sind Weissbleierz $CO.O_2Pb$ und Bleivitriol SO_2O_2Pb.

Fabrikation. Uebersicht. 1) **Verhüttung von Bleiglanz.** Die Fabrikation zerfällt in I. die Darstellung von Werkblei (meistens silber-, auch etwas goldhaltig und verunreinigt durch fremde Metalle: Kupfer, Antimon, Arsen, Zink, Wismuth u. A.) und II. die Reinigung des Werkbleies von fremden Metallen (Raffinirung).

I. Die *Gewinnung des Werkbleies* geschieht entweder A. durch Röstarbeit oder B. durch Niederschlagsarbeit.

A. Röstarbeit. In derselben wird entweder a) (Röstreaction) bei nicht zu hoher Temperatur ein Theil des Bleisulfids durch atmosphärischen Sauerstoff zu Bleioxyd und Bleisulfat oxydirt; diese setzt man dann bei Rothgluth mit dem unveränderten Bleisulfid in Reaction; dadurch entsteht neben Schwefligsäureanhydrid Blei (Kärnthner und englischer Process):

1) Röstung bei Luftzutritt $3PbS + 3O^2 = 2PbO + PbS + 2SO^2$ und $2PbS + 2O^2 = SO_2.O_2Pb + PbS$; 2) wenn sich genug Bleioxyd und Sulfat gebildet hat: Röstung bei Luftabschluss $4PbO + 2PbS$

$= 3Pb_2 + 2SO_2$ und $SO_2.O_2Pb + PbS = Pb_2 + 2SO_2$. Ausbeute 80 bis 96 Proc.

Oder b) (Röstreduction) der Bleiglanz wird vollständig oxydirt und dann durch Kohle reducirt (französischer Process).

Die langsame Röstung bei sehr niedriger Temperatur erzeugt einen bedeutenden Ueberschuss von Bleisulfat, wodurch bei der Reactionsperiode hauptsächlich Bleioxyd resultirt: $PbS + 3SO_2.O_2Pb = 4PbO + 4SO_2$, welches daher durch Kohlenstoff reducirt werden muss.

B. Niederschlagsarbeit. Der Schwefel wird dem Bleiglanz bei der erforderlichen hohen Temperatur durch Eisen entzogen: $2PbS + Fe_2 = Pb_2 + 2FeS$.

Das einfachste Verfahren, die Röstreaction, erfordert das reinste Erz (Kärnthen, England, Belgien), die Niederschlagsarbeit (Schlesien, Rheinprovinz, Oberharz, Cornwall) weniger reines. Man verwendet sie namentlich für kupfer- und antimonhaltiges, silberarmes Erz (weil das Silber grösstentheils in den Stein geht). Der Röstreductionsprocess wird am ausgedehntesten im Unterharz, in Freiberg, den Eifelhütten, Stolberg, Fahlun u. A. verwandt; man unterwirft ihm durch fremde Metalle und Erden, namentlich Kieselsäure, verunreinigte, kupferarme, silberreiche Erze. Mitunter werden mehrere der genannten Methoden combinirt.

II. Die *Reinigung des Werkbleies* wird entweder bei der Entsilberung (Abtreiben, Pattinsoniren, Entsilbern mit Zink, s. Silbergewinnung) oder durch Raffinirung (man saigert, oxydirt, verflüchtigt die fremden Metalle) vollzogen.

2) **Verhüttung oydischer Erze** (nur in geringem Umfange betrieben). Die Erze werden in der Regel mit dem Bleiglanz ohne weitere Rücksicht zu gute gemacht. — Die Reduction der als Abfall gewonnenen oxydischen Hüttenproducte, namentlich der Glätte, des Bleisulfats, der Raffinirungsabfälle geschieht mittelst Kohle [meistens im Flammofen], z. B. $PbO + C = Pb + CO$.

Ausführung. Allgemein werden bei der Bleigewinnung wegen der Flüchtigkeit des Metalles sehr hohe Temperaturen vermieden.

1) **Verhüttung von Bleiglanz.** I. *Gewinnung von Rohblei,* meist *Werkblei.*

A. Röstarbeit. a) Röstreaction (Kärnthner und eng-

lischer Process). Derselbe wird in Flammöfen (selten in Heerdöfen) vorgenommen. Der Betrieb in letzteren ist einfacher, gestattet Ersparung an Brennstoff, verursacht aber auch grosse Bleiverluste durch Verflüchtigung (Schottland, Spanien, Nordamerika). In der ersten (Röstperiode) bewirkt man bei 500—600° C. und geöffneter Ofenthür die Oxydation, in der zweiten (Reactionsperiode) bei erhöhter Temperatur und geschlossener Thür die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen auf das Bleisulfid und damit die Abscheidung des Metalles. Die beiden Perioden werden bei der Ausführung nicht so scharf getrennt, sondern man wiederholt sie abwechselnd und öfter. Das Blei fliesst ab, der Rückstand wird immer oxydischer. Er wird in einer dritten (Rückstandsperiode) durch Kohle reducirt, um dann bei wiederum erhöhter Temperatur mit Sulfat oder Sulfid unter Bleiabscheidung in Reaction zu treten. — Die letzten Rückstände oder Schlacken (Bleisulfat, -sulfid und -oxyd) werden häufig durch Niederschlagsarbeit zu gute gemacht.

Man röstet entweder langsam und bei niedriger Temperatur (Kärnthner Process) oder rasch und bei höherer Temperatur (Englischer Process), ermöglicht durch letzteres Verfahren eine grössere Production, Ersparung an Brennstoff und Arbeitskraft, büsst aber an Blei und Silber durch Verflüchtigung ein. Das englische und das kärnthner Verfahren werden auch combinirt: Grosse Chargen bei niedriger Temperatur und langsamer Arbeit (Schlesien und England). — Die Gegenwart von Kalk bis zu 10 Proc. ist, weil dieser als Ansteifungsmittel wichtig ist, erwünscht. Ein Gehalt an Kieselsäure oder Silicaten wirkt höchst nachtheilig, weil sich dann schon beim Röstprocess niedrig schmelzendes Bleisilicat bildet und durch Umhüllung des Erzes die Reaction hemmt, ja unterbricht. Erhebt sich derselbe auf 4, ja bis auf 7 Proc., so arbeitet man in der Röstperiode, um die Bildung jener Silicate zu vermeiden, langsam und bei niedriger Temperatur, erzeugt in Folge dessen relativ viel Sulfat, welches in der Reactionsperiode die Bildung von viel Bleioxyd veranlasst. Dieses wird daher durch Kohlenstoffzusatz reducirt (Französischer oder Bretagner Process).

b) Röstreduction (Französischer Process). Da beim Rösten neben Oxyden Sulfate entstehen, welche im nachherigen Schmelzprocess und bei der Gegenwart von Kupfer Steinbildung (s. u.) und damit, weil viel Silber in den Stein geht, einen Silberverlust veranlassen, so verdrängt man bei silberreichen, kupferarmen Erzen durch Zusatz von Quarz oder Silicaten die Schwefelsäure durch Kieselsäure. Aus dem so entstandenen Bleisilicat wird beim Schmelzprocess

das Blei durch Eisen (aus eisenoxydulhaltigen Zuschlägen) verdrängt und reducirt. Beim letzteren hält man die Temperatur nicht zu hoch, damit die fremden Metalle nicht mit reducirt, sondern verschlackt werden. Neben dem Werkblei und der Schlackc entsteht eine auf dem Blei schwimmende, die fremden Metalle, namentlich das Kupfer enthaltende Masse (Stein oder Lech). Sie wird entweder wieder beim Erzschmelzen zugesetzt oder häufig zusammen mit der Schlacke durch wiederholte Röstung und darauf immer folgendes sog. reducirend-solvirendes Schmelzen verarbeitet, bis ihr Bleigehalt von 10 Proc. auf etwa 2 Proc. herabgebracht ist. Es resultirt bei Anwesenheit von Kupfer ein an diesem immer reicherer Stein, welcher zuletzt in die Kupferarbeit geht. — Die Schlacken werden je nach ihrem Gehalt wieder mit Erz oder Stein verschmolzen. — Enthält das Röstproduct Arsenikate, so bilden sich noch Arsenmetalle (Speise).

Das Rösten geschieht in Haufen, in Stadeln (an allen, oder an mehreren Seiten von niedrigen Mauern umgebene Röststätten), in Schachtöfen (auch Schüttöfen), Flammöfen (namentlich Fortschaufelungsöfen, in denen das Erz der Feuerung immer näher gerückt wird,) mit einem oder zwei Heerden, in Gefässöfen (Muffeln), womöglich mit Gewinnung des Schwefligsäureanhydrids zur Schwefelsäurefabrikation (dazu eignen sich nur Schacht- und Gefässöfen). Die Wahl hängt ab: von dem Grade der Vollständigkeit der Röstung (in Flamm- und Gefässöfen im Allgemeinen vollständiger, als in Haufen, Stadeln und Schachtöfen), von der Beschaffenheit des Materials, ob sich dasselbe in Stück- oder Schliegform befindet (für erstere sind Haufen, Stadeln und Schachtöfen, für letztere Flamm- und Gefässöfen angezeigt) und von dem Preise des Brennstoffs und der Arbeitskraft.

B. Niederschlagsarbeit. [Wegen der grossen Menge von dabei fallendem, silberreichen Bleistein ist das Verfahren nur unter besonderen Verhältnissen empfehlenswerth. (Oberharz)]. Der Process findet in der Regel in Schachtöfen statt. Nur bei sehr reinem Material, bei der Combination desselben mit dem kärnthner und englischen Process, namentlich zur Verarbeitung der bei jenem fallenden Rückstände benutzt man Flammöfen (Vienner Process).

Oefen und Ausführung gleichen der bei der Roheisengewinnung; die ersteren sind nur noch modificirt durch die Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Bleies. Man verwendet Koks und Gebläse, arbeitet continuirlich, benutzt die Gichtgase, erwärmt die Gebläseluft aber nicht, arbeitet mit kalter Gicht, entzieht das Metall fortwährend

und rasch dem Ofen in vor demselben angebrachte Stechheerde. Die Beschickung wird je nach ihrer Natur durch Erden oder Kieselsäure so strengflüssig gemacht, dass die zur völligen Zerlegung des Bleisulfids erforderliche Temperatur erreicht wird. Man verwendet das Eisen (Schmiedeeisen wirksamer als Gusseisen) jetzt immer in Gestalt von eisenhaltigen Hüttenabfällen: Schlacken, Schwefelkiesabbränden, Stein (Kupferstein, dessen Kupfer zugleich gewonnen wird) und dergl. Aus diesen wird im Ofen selbst wie im Eisenhochofen das Eisen reducirt; dasselbe wirkt zum Theil aber auch als Oxydul verschlackend. Neben dem (event. silberhaltigen) Blei resultirt ein (meist noch silberhaltiger) Stein, welcher das gebildete Eisensulfid in Verbindung mit den im Erz vorhandenen fremden Sulfiden und neben diesem unabwendbar unzersetztes Bleisulfid (wenigstens ein Zwölftel von dem im Erz vorhanden gewesenen Blei) enthält. Dasselbe verbindet sich gleichfalls mit dem gebildeten Eisensulfid, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur war. Der Stein und die Schlacke werden sowohl einem Röstreductionsprocesse unterworfen, wie auch (ihres Eisengehaltes wegen) bei der Niederschlagsarbeit wieder zugesetzt.

II. *Raffinirung des Rohbleies* (von Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth). Wismuth lässt sich nicht vollständig beseitigen. Kupfer ist seiner Strengflüssigkeit wegen durch Saigern und Umschmelzen oder auch beim Zinkentsilberungsprocesse mit dem Zink entfernbar, Antimon und Arsen durch Erhitzen bei Luftzutritt, wobei sie zum Theil verflüchtigt, zum Theil als Bleiarseniat und Bleiantimoniat abgeschieden werden. Zink, Eisen und Nickel sind durch Wasserdampf zu oxydiren und damit zu beseitigen.

Für alles silberhaltige (Werk-) Blei (meistens) erfolgt die Raffinirung ohne Weiteres innerhalb des Entsilberungsprocesses mit Zink (s. d.). [Das Zink entzieht beim Zusammenschmelzen mit Werkblei diesem zuerst alles Kupfer neben dem vorhandenen Golde, erst später das Silber. Durch Behandlung des entsilberten Bleies mit überhitztem Wasserdampf wird alles Zink, bei gleichzeitigem Zutritt der Luft das Antimon beseitigt. Mit Zink entsilbertes Blei von der Lautenthaler Hütte enthielt nur (Hampe): 0,0057 Procent Antimon, 0,0014 Proc. Kupfer, 0,0023 Proc. Eisen, 0,0008 Proc. Zink, 0,0007 Proc. Nickel, 0,0055 Proc. Wismuth.] — Silberfreies oder nicht durch Zink zu entsilberndes Blei wird, wenn es sehr unrein ist, durch Saigern (nur bei sehr unreinem Blei), wobei Kupfer, Nickel und Kobalt zurück bleiben, oder durch oxydirendes Schmelzen im Flammofen bei Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur (Antimon und Arsen gehen in die abzuziehende Krätze), oder durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf, wobei namentlich Eisen, Nickel und Zink entfernt werden, gereinigt. Reinere Sorten raffinirt man durch Umschmelzen (das Kupfer geht in die auf der Oberfläche sich bildenden musigen „Schlicker") oder durch Polen (das schwach rothglühende Metall wird durch eine eingetauchte

grüne Holzstange in sprudelnde Bewegung versetzt und der auf der Oberfläche sich bildende Bleidreck [Antimon und Kupfer] entfernt). Auch bei der, schon ziemlich reines Blei voraussetzenden Entsilberung nach Pattinson (Auskrystillisation reinen Bleies) wird der letzte Rest von Verunreinigungen (doch nicht so vollständig wie bei der Zinkentsilberung) beseitigt.

Chemische Aufsicht. Die Bleiprobe nimmt man trotz zahlreicher vorgeschlagener Methoden auf nassem Wege, allgemein noch auf trockenem Wege (ziemlich ungenau) vor. — Das Erz wird mit Mehl und Eisen unter Pottaschezusatz in Tiegeln, welche in einer Muffel stehen, reducirt und der Bleikönig gewogen.

6) Antimon.*)

Producte und Verwendung. 1) Antimonium crudum, Spiessglanz (Sb_2S_3), eine graphitfarbene, metallglänzende und stark abfärbende Masse; dieselbe wird in der Feuerwerkerei zur Herstellung der Zündpillen der Zündnadelgewehre und der schwedischen Zündhölzchen verwandt. 2) Antimon (Regulus antimonii), wegen seiner Härte und Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 430° C.) zur Legirung mit sehr weichen Metallen (Blei, Zinn), um diese härter zu machen, Schriftgiesser-, Britanniametall, Weissguss u. A. benutzt. Die Härte des Bleies kann durch Antimonzusatz auf das Zwölffache erhöht werden (s. Legirungen). *Gepulvertes* Antimon (Eisenschwarz) wird zum Bronziren von Gyps- und Papiermachéfiguren verwandt. Vorgeschlagen ist, das Antimon seiner Unveränderlichkeit wegen zum Ueberziehen von Metallen zu benutzen. Von den Präparaten dient Antimonoxyd (natürliches) als weisse Anstrichfarbe, Bleiantimoniat als beständige orangegelbe Oel- und Schmelzfarbe (Neapelgelb), Antimonsäure versuchsweise statt der Arsensäure in der Anilinfarbenfabrikation, Antimonsulfür (Sb_2S_3), als Medicament und Vulcanisirungsmittel für Kautschuk, Antimonzinnober Sb_2S_3, Sb_2O_3 oder $2Sb_2S_3$, Sb_2O_3, als rothe Oel- und Wasserfarbe, Antimonchlorür als Aetzmittel. — **Statistik.** Die Production von

*) Name von ἀντὶ μοναχόν (gegen Mönch), weil Franz II. den damit Unfug treibenden Mönchen den Gebrauch wegen der Giftigkeit des Metalles verbot. — Ausführlich in Bruno Kerl: Metallhüttenkunde.

Antimonium crudum und Regulus betrug 1868 (Petitgand) 4107 T. Davon lieferte Grossbritannien etwas über die Hälfte, Oestreich ein Fünftel, Deutschland ein Sechstel, Frankreich ein Siebentel, Italien ein Vierzigstel, Spanien noch weniger. Der Verkaufspreis war 1873 für Antimonium crud. 960 M., für Regulus ant. 1800 M., für die Tonne.

Rohstoff. Grauspiessglanzerz, Antimonglanz, Antimonit Sb_2S_3 mit 72,8 Proc. Antimon. (Haupterz). Es findet sich auf Gängen und Lagern im Ur- und Uebergangsgebirge am Harz (Wolfsberg), in Westphalen, Baden, Schleiz, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, Banat, Frankreich (Algier, Corsika), Amerika, Sibirien, Australien, Ostindien, namentlich Borneo; aber nirgends sehr angehäuft. [Weissspiessglanzerz, Antimonblüthe (Sb_2O_3), Valentinit und Senarmontit (Sb_2O_3) finden sich neben Grauspiessglanzerz, aus dem sie entstanden, namentlich in Algier und Borneo, und werden direct als weisse Anstrichfarbe verwandt. Berthierit (FeS, Sb_2S_3) liefern Ungarn und Frankreich.] Auch die (selten) aus Fahlerz gewonnene Hüttenspeise geht in die Antimonarbeit. — Das namentlich bei der Bleigewinnung als Nebenproduct erhaltene „Hartblei" (14 — 44 Proc. Antimon) ist meistens unmittelbar Handelsartikel.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verhüttung besteht analog der von Blei in der Zersetzung des Antimonsulfürs durch Niederschlags- (Entschwefelung durch Eisen) oder Röstarbeit (Rösten mit darauf folgendem reducirenden Schmelzen), der eine Raffinirung von Eisen, Arsen, Blei, Kupfer, Schwefel durch Oxydation, Schwefelung oder Chlorirung und Verschlackung folgt. In der Regel geht der Zerlegung eine Aussaigerung des Antimonsulfürs (Antimonium crudum) aus dem Erze, zur Trennung von der Gangart, voraus. Manche Hütten stellen überhaupt nur das letztere dar. [Versuchsweise gewinnt man das Antimon auf nassem Wege (Smith) durch Auflösen des feingepulverten Erzes in heisser Salzsäure, Fällen des Antimons aus der Lösung durch Zink oder Eisen und Zusammenschmelzen des Antimons unter einer Kohlenpulverdecke.]

Ausführung. I. *Darstellung von noch unreinem Antimon.* Das Aussaigern des Antimonium crudum geschieht, um Verflüchtigung zu vermeiden, bei möglichst niedriger Tem-

peratur, die Abkühlung des Saigerproductes, zur Erhaltung des strahligen Gefüges, sehr langsam. Ausbeute ungefähr 90 Proc. Der Process wird selten auf der geneigten Sohle eines Flammofens, meistens, mit grösserem Brennstoffverbrauch, aber auch grösserer Ausbeute (weniger Verflüchtigung) und grösserer Schonung der Arbeiter in Gefässen vollzogen, und zwar entweder a) (mit unterbrochenem Betrieb) in siebartig durchlöcherten Töpfen, aus denen das Antimonium crudum in untergestellte Recipienten tropft. Die ersteren werden für reiches, keine hohe Temperatur erforderndes Erz mit freiem Feuer (Harz, Ungarn, Frankreich), für ärmeres, höhere Temperatur beanspruchendes, mit geringerem Brennstoffverbrauch in Flammöfen (Harz, Schleiz, Frankreich) erhitzt, oder man saigert b) (mit ununterbrochenem Betriebe) in stehenden, 1 M. hohen Röhren, welche von der Flamme umspielt und alle drei Stunden neu beschickt werden (Frankreich).

Zur Abscheidung des Antimons aus dem Antimonium crudum wird das letztere in der A. Röstarbeit vorsichtig auf der Sohle eines Flammofens oder in einer Muffel (todt-) geröstet, bis alles Antimonium crudum in graue „Spiessglanzasche" (Antimonantimoniat) verwandelt ist, darauf reducirt man die letztere mit einem Theil Kohle, einem Zehntel Theil Weinstein, einem halben Theil Pottasche in Tiegeln (Ausbeute 65 Proc.). Das Product ist reiner als das bei der Niederschlagarbeit gewonnene. [Der der Bleigewinnung entsprechende Process (Röstreaction) $4 Sb_2S_3 + 3 Sb_4O_8 = 20 Sb + 12 SO_2$ ist wegen der Flüchtigkeit des Antimonoxyds nicht vortheilhaft ausführbar.] In der B. Niederschlagsarbeit (Ungarn) schmilzt man das Antimonium crudum mit Eisen (60 Proc. Hammerschlag), besser Eisenoxyd und Kohle (wie beim Blei) gleichfalls in Tiegeln, seltener in Flammöfen nieder. Man setzt auch hier bis zu 50 Proc. Alkali zu, um eine specifisch leichtere und daher sich besser von dem Regulus trennende Schlacke (Natrium-Eisensulfid) zu bilden. Ausbeute 60—64 Proc.

Neuerdings stellt man, um den Verlust einzuschränken, das Metall direct aus den Erzen dar. Bei der Röstarbeit (Frankreich) wird dann das Erz im Flammofen vorsichtig geröstet, darauf (reiche und reine Erze im Flammofen, ärmere im Schachtofen) dem reducirend-solvirenden

Schmelzen (Reduction des Antimonoxyds, Verschlackung der fremden Metalle) unterworfen. Die Niederschlagsarbeit (London, Erz aus Borneo) wird in Graphittiegeln, welche in einem Windofen stehen, unter Zusatz von 50 Proc. Brucheisen und alkalischer Schlacke zur Beseitigung der Bergart in $1^1/_2$—2 Stunden vollzogen. Das Product ist stets eisenhaltig. Um es gleichartiger zu machen, schmilzt man die Reguli, denen zu wenig Eisen zugesetzt war, mit den daran reicheren noch einmal unter Salzzuschlag in Tiegeln ein.

II. Die *Raffination* von Eisen ($^1/_2$—1 Proc.), Arsen ($^1/_2$—1 Proc.), Kupfer ($^1/_2$—4 Proc.), Schwefel (bis zu 3 Proc.), Blei (1 Proc.) ist vollständig nur auf nassem Wege durch Behandlung des Metalls mit Salpetersäure zu vollziehen. Sie geschieht meist durch Zusammenschmelzen des unreinen Antimons mit oxydirenden Substanzen (Antimonoxyd, Braunstein, Salpeter), um verschlackbare Oxyde zu bilden, mit Schwefelmetallen (Schwefelantimon, Schwefeleisen) und gleichzeitig Alkali (Glaubersalz und Kohle), um verschlackbare Schwefelalkalidoppelsalze namentlich von Arsen, Eisen und Kupfer zu erzeugen, mit Kochsalz, Chlormagnesium und anderen Chlorverbindungen, um flüchtige oder verschlackbare Chloride zu bilden. Oft (z. B. Oberungarn) wird die Raffinirung gleich mit der Rohgewinnung vereinigt, indem man nach dem Einschmelzen (nachdem die Reduction vollendet ist), die Schlacke abzieht, durch einen Raffinationszuschlag sog. „Sternschlacke" (30 Proc. Antimonium crudum, 2 Proc. Kohlenpulver, 50 Proc. todtgeröstetes Antimonium crudum, 20 Proc. Pottasche) ersetzt und von neuem schmilzt. — Die Reinheit des Metalls wird an dem strahlig-krystallinischen Gefüge (Antimonstern, Regulus Antimonii stellatus) des langsam und ruhig erstarrten Regulus erkannt. Zeigt sich dieser nicht, so wiederholt man das Verfahren.

7) Quecksilber *).

Producte und Verwendung: Quecksilber. Weil es viele andere Metalle löst (Process des Verquickens, Amalgamirens) und sich durch Verflüchtigung leicht wieder von denselben

*) Ausführlich in B. Kerl's Hüttenkunde.

trennen lässt, wird es zur Gewinnung von Gold und Silber (mehr als ein Viertel von allem Quecksilber), ferner zur Feuervergoldung, zum Spiegelbeleg, als Reibzeug an Elektrisirmaschinen u. z. A. verwandt. Ein Zusatz von Natrium erhöht das Amalgamationsvermögen, namentlich für Gold. Seiner gleichmässigen Ausdehnung und seines Aggregatzustandes wegen benutzt man es zur Anfertigung von Messinstrumenten (Thermometer, Barometer, Manometer) und bei wissenschaftlichen Untersuchungen als Absperrflüssigkeit für Gase; ausserdem zur Darstellung von Präparaten: namentlich Sublimat, $HgCl_2$, Zinnober, Knallquecksilber. **Statistik.** Die Production betrug 1875 annäherud 4575 T. Davon lieferten Californien zwei Drittel, Spanien ein Viertel bis ein Drittel, Peru ein Dreissigstel, eben so viel Deutschland, Oestreich, Frankreich und Italien zusammen. Deutschland führte 1874 322 T. ein. Die Tonne kostet 8000 M. [Der Transport (geschah früher in enthaarten Schaffellbeuteln) geschieht jetzt in 12,5 Kg. schweren 37,5 Kg. fassenden schmiedeeisernen Flaschen, aus China in $^1/_3$ M. langen, 10—15 Kg. fassenden Bambusröhren.]

Rohstoff. Zinnober, HgS, mit 86,2 Proc. Quecksilber (Haupterz). Dasselbe findet sich eingesprengt mit Eisenerzen (Schwefelkies) auf Lagern im krystallinischen Schiefer-, im Uebergangs- und Flötzgebirge in Californien [seit 1850 gefördert], Spanien (Almaden, älteste Gruben), Peru, Krain (Idria), Kärnthen, Steyermark, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, bayr. Rheinpfalz, Westphalen, Venetien (Vallalta), Borneo, Mexico, China, Japan. Von geringer Bedeutung sind gediegenes Metall und einige Fahlerze (Ungarn).

Fabrikation. Uebersicht. Die *Verhüttung des Zinnobers* geschieht ähnlich der der Blei- und Antimonerze durch Niederschlagsarbeit (Trennung des Schwefels durch Eisen, hier meist Kalk: $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + SO_2 . O_2Ca$) oder durch Röstarbeit. Letztere ist beim Zinnober insofern einfacher, als gleich Metall (weil Quecksilber ein Edelmetall) entsteht: $HgS + 2O = Hg + SO_2$ und daher ein Schmelzprocess erspart wird. Bei beiden Arten der Gewinnung entweicht das Quecksilber dampfförmig und wird durch geeignete Vorrichtungen (s. u.) verdichtet.

Der Hüttenmann bezeichnet die beiden Gewinnungsweisen nicht, wie hier (um die Aehnlichkeit der chemischen Vorgänge mit denen

beim Blei u. s. w. hervorzuheben) geschehen ist, mit Niederschlags- und Röstarbeit; und in der That wird ja auch kein Metall niedergeschlagen und die Röstarbeit ist der beim Blei und Antimon behandelten nicht ganz analog.

Die Niederschlagsarbeit ist theurer als die Röstarbeit, beansprucht mehr Arbeit, mehr Brennstoff, mehr Zeit, erschöpft das Erz weniger, gestattet keine so grosse Production, aber vollständigere Condensation des Quecksilberdampfes, weil dieser nicht mit anderen heissen Gasen (Luft und Schwefligsäureanhydrid) vermengt ist und gewährt daher auch den Arbeitern mehr Schutz. Liefert die Niederschlagsarbeit $1^1/_2$ Proc. Metall mehr als die Röstarbeit aus demselben Erz, so ist sie nicht theurer. Sie wird besonders für reicheres Erz angewandt. Die Verhüttungsverluste sind stets gross (bis zu 70 und mehr Procent), weil der innerste Kern des Erzes häufig unzersetzt bleibt, die sehr expandirten Dämpfe schwierig zu verdichten sind und von dem Mauerwerk stark eingesogen werden (z. B. absorbirt ein Ofen anfangs, bevor Quecksilber erscheint, 2000 Kg.).

Ausführung. Die *Niederschlagsarbeit* wird stets in Muffeln oder Retorten (früher in Glockenöfen) ausgeführt. Der frühere unterbrochene Betrieb in eisernen oder thönernen, mit ebensolchen Vorlagen versehenen Retorten ist dem continuirlichen in liegenden (selten stehenden, mitunter rotirenden) gusseisernen Röhren, welche 200—300 Kg. Erz fassen, gewichen (Rheinpfalz, Californien, Siebenbürgen). Als Zuschlag dient in der Regel Koks (300 Proc.). Die Quecksilberdämpfe treten in mit Wasser gefüllte oder durch Wasser gekühlte Kästen. — Die *Röstarbeit* wird für Erz in Stückform in Schachtöfen, für Erzklein meistens in Flammöfen vollzogen. Mitunter knetet man letzteres auch mit Thon an und verhüttet es dann im Schachtofen. Die schwierige Condensation der Quecksilberdämpfe gelingt weniger gut durch eine Reihe von Kammern (Idria) oder schnurartig ineinandergesteckte bauchige Thongefässe (Fig. 34)



Fig. 34.

(Aludeln, Spanien), welche sie zu passiren haben, als durch von aussen gekühlte Röhren. Hölzerne, aus konisch ineinan-

dergesteckten Stücken bestehenden (Vallalta) sind der sauren Dämpfe wegen besser als eiserne (Idria). — Durch Ansaugen der Dämpfe wird der Process ein gleichmässiger, das Erz nicht überhitzt, die Verdichtung eine vollständigere.

Die Schachtöfen sind auf unterbrochenen (ältere Construction: Spanien, Idria, Californien) oder auf continuirlichen Betrieb (neuere Construction: Idria, Toskana, Venetien, Californien) eingerichtet. Im ersteren Falle werden die Feuerungen im Grunde des Schachtes (Leopoldiofen) oder seitlich (Aludelofen) angebracht. Der Schacht des Leopoldiofens ist mit mehreren durchbrochenen Gewölben ausgemauert, auf denen zu unterst das gröbste, zu oberst (in Näpfchen) das feinste Erz mit den Abfällen ausgebreitet wird. Der Verlauf dauert 10—12 Stunden. — Die Aludelschnüre (44 Stück, 20—22 M. lang) des Aludelofens sind (Fig. 35) nach der Mitte

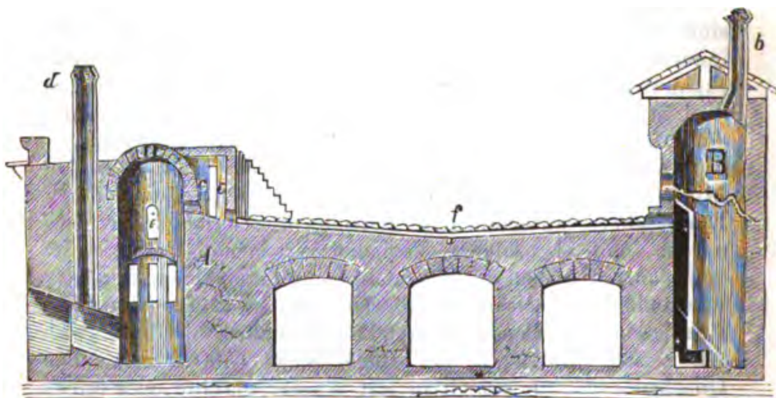


Fig. 35.

zu geneigt, damit das aus kleinen, an der unteren Seite der Aludeln befindlichen Löchern ausfliessende Metall dort von einer Sammelrinne, welche quer zu den Schnüren bei f liegt, aufgenommen werde. Der Betrieb dauert vier Tage, die Arbeit ist mühsam und ungesund. — Bei den Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb (Hähnerofen: Idria, Toskana, Venetien, Californien) beschickt man den 11 M. hohen Schacht durch einen Trichter mit abwechselnden Schichten von Erz und Holzkohle, das abgeröstete Material wird aus dem Grunde durch Entfernung der Roststäbe beseitigt. Die Quecksilberdämpfe verdichtet man in mit Wasser gekühlten Kammern. Die Flammöfen (Albertiofen) stehen mit langen, mehrfach hin- und herziehenden, durch Wasser gekühlten Röhrenleitungen in Verbindung; selbst im Schornstein müssen die Dämpfe noch einmal hinab und zweimal emporziehen. Die pulverige und

kohliger Substanz fein vertheilten Abfälle aus den Condensatoren (Stupp) werden durch Waschen auf einer schiefen Ebene und darauf folgende Destillation zu gute gemacht.

Aus *quecksilberhaltigem Fahlerz* (mit 1,63 Proc. Quecksilber, Ungarn) wird das Metall bei dem in Stadeln vorgenommenen Rösten innerhalb der Kupfergewinnung (s. d.) in die oberste (kühlste) Erzlage des Haufens destillirt. Aus dieser trennt man es durch Verwaschen (um es nicht kupferhaltig zu machen, mit Kalkwasser) und destillirt es langsam aus eisernen Retorten.

Alles Quecksilber wird erforderlichenfalls von Rauch, Russ und sonstigen Verunreinigungen dadurch befreit, dass man es über eine geneigte Fläche herabfliessen lässt und dann durch einen leinenen Beutel presst. Die Abfälle werden wie der Stupp verarbeitet.

Chemische Aufsicht. Bei der sehr bequemen, für jede Art von Erz brauchbaren Quecksilberprobe wird das Erz mit Eisen gemischt und in einem Tiegel, der mit einem tarirten Golddeckel bedeckt ist, erhitzt. Die Gewichtszunahme des letzteren drückt den Gehalt der Probe an Quecksilber aus.

8) Kupfer *).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kupfer.

Einfluss fremder Stoffe. Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Silber, Gold, am stärksten Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth und Blei beeinträchtigen die Festigkeit, Geschmeidigkeit und die elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers; Zink, Zinn, Wismuth, Schwefel machen es rothbrüchig, Kupferoxydul macht kaltbrüchig, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Eisen bewirken beides. Zwei dieser Stoffe nebeneinander schaden dem Kupfer relativ mehr als einer für sich. Sind Arsen, Antimon, Blei und Wismuth mit Sauerstoff als Blei- und Wismutharseniat und -antimoniat verbunden, so wird ihre Schädlichkeit dadurch erheblich gemildert. Dieselbe ist überhaupt für verschiedene Zwecke verschieden. Eisen schadet z. B. dem zu Messingdraht verarbeiteten Kupfer weniger, als Antimon und Arsen. Ein Wismuthgehalt macht das Walzen des Kupfers unmöglich, nicht die Verwendung zu Messing. — Schwefelhaltiges Kupfer bei hoher Temperatur gegossen, „steiget“, d. h. es dehnt sich scheinbar aus, da im Innern Höhlungen und Zwischenräume entstanden sind, wodurch bei der nachherigen Verarbeitung (Hämmern, Walzen) der Zusammenhang der Platte unterbrochen wird. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass

---

*) Ausführlich in Kerl's Lehrbuch der metallurgischen Hüttenkunde und dem Artikel desselben in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

sich bei der hohen Temperatur des Giessens auf der Oberfläche des Kupfers Oxydul bildet, welches wie beim Gaarmachen (s. u.) niedersinkt, dabei mit dem Kupfersulfid Kupfer- und Schwefligsäureanhydrid bildet, welch letzteres aus dem nun fast schon erstarrten Kupfer nicht mehr vollständig zu entweichen vermag und in Folge dessen Hohlstellen erzeugt. Durch Schmelzen bei Luftabschluss (unter einer Kohlenpulverdecke), durch Zusatz von Blei (0,1 Proc.), welches sich oxydirt und mit dem Kupferoxydul verbindet u. s. w., wird das Steigen verhindert.

Das Kupfer wird wegen seiner Festigkeit, grossen Dehnbarkeit (es lässt sich zu den feinsten Drähten ziehen) und grossen Widerstandsfähigkeit zur Herstellung von 1) Gefässen, namentlich Kochgefässen in der chemischen Industrie: Kesseln, Blasen, Pfannen, Kühlapparaten (besonders in der Alcohol-, Bier- und Zuckerfabrikation), ferner 2) von Blech für Patronenhülsen (1871 verbrauchte man dazu 7500 T. Kupfer) und zum Beschlagen der Schiffe; wegen seiner Weichheit zur Fabrikation von Kupferstichplatten und Walzen im Zeugdruck, 3) von Draht für Telegraphenleitungen verwandt. Wegen seiner Fähigkeit, sich mit billigen Metallen legiren zu lassen, wobei es seine Ungeeignetheit zum Guss (es wird dabei nämlich leicht blasig, porös und steiget, s. o.) verliert, benutzt man es 4) zur Darstellung von Legirungen (in noch grösserem Umfange als unverbundenes Kupfer): Messing (Kupfer-Zink), Glocken-, Kanonen- und Statuenbronze (Kupfer-Zinn), Münzmetall (Kupfer-Nickel), Neusilber (Kupfer-Zink-Nickel) u. A. (s. Legirungen). Ferner 5) zur Gewinnung von Präparaten, namentlich von Kupfervitriol und Kupferfarben. **Nebenproducte.** Häufig andere Metalle und Metallverbindungen, namentlich Silber, ferner Blei, Quecksilber, fast stets Schwefligsäureanhydrid (für die Schwefelsäuregewinnung benutzt), [mitunter Schlacken (Unterharz), welche für die Niederschlagsarbeit in der Bleigewinnung (Oberharz) verwandt werden können]. **Statistik.** Die Kupferproduction beträgt annähernd 75000 T. Davon liefern ungefähr: England ein Viertel, Chile ein Fünftel bis ein Sechstel, Amerika ein Siebentel, Russland ein Zehntel, Deutschland ein Zwölftel, Oestreich-Ungarn ein Vierundzwanzigstel, Spanien, Schweden und Cuba je ein Vierzigstel, Bolivien und Peru zusammen und Belgien je ein Fünfzigstel. — Acht Neuntel des deutschen Kupfers werden in der Provinz Sachsen (Mansfeld) gewonnen. Westphalen liefert ein Dreizehntel, Hannover (Harz)

ein Sechsundzwanzigstel, Hessen-Nassau ein Vierzigstel, Rheinprovinz ein Fünfundsiebenzigstel. 1872 wurden in Preussen in 10 Hüttenwerken mit 1957 Arbeitern 7506 T. Kupfer und Kupferstein, [daneben 6—7 T. Nickelproducte, 26 T. Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol, 4785 T. Schwefelsäure] fabricirt.

Rohstoff. 1) Kupferschwefelverbindungen; dieselben sind namentlich beim Vorkommen neben Blei- oder Silbererzen (Mansfeld, Harz) gold- und silberhaltig; in der Regel sind die Erze durch Beimengungen von fremden, schwer zu beseitigenden Metallverbindungen (und Erden), [besonders Schwefelkies, Arsen-, Antimon-, Wismuthverbindungen] sehr kupferarm. (Das Mansfelder Erz enthält $1^1/_2$—3 Proc. Kupfer, das vom Rammelsberg 4—8 Proc., das vom Oberharz 4—28 Proc., das vom Ural 4 Proc., das vom Altai 9 Proc.) Am verbreitetsten ist a) Kupferkies, $CuFeS_2$, mit 34,4 Proc. Kupfer (Norwegen, Schweden, Russland, Harz, Freiberg, Ungarn), meistens mit ihm vermengt: b) Kupferglanz, Cu_2S, mit 79,2 Proc. Kupfer und c) Buntkupfererz, $3Cu_2S, Fe_2S_3$, mit 55,7 Proc. Kupfer. 2) Kupfersauerstoffverbindungen, zum Theil aus den Schwefelverbindungen entstanden, daher neben diesen sich findend, sehr rein (silberarm), daher sehr reines Kupfer liefernd; am wichtigsten ist Rothkupfererz, Cu_2O mit 88,8 Proc. Kupfer (Südaustralien, Peru, Spanien, Nordamerika, Cornwallis, Devonshire, Toskana). 3) Gediegenes Kupfer, findet sich in grossen Klumpen (vor kurzem wurde einer von 1000 Tonnen Gewicht gefunden) oder in kleineren Körnern, silberhaltig in Amerika (Peru, Chile, Brasilien, Obernsee, Minesota) und liefert sehr reines Kupfer.

4) Antimon- und Arsenverbindungen: Fahlerze, $R_4Q_2S_7$ (R = Cu, Ag_2, Fe, Zn, Hg; Q = As, Sb) sehr silber-, mitunter auch quecksilberreich (Ungarn, Siegen, Nassau, Tyrol, Toskana). 5) Kupfersalze: Malachit ($CO.O_2Cu, H_2O$), Lasur ($C_2O_7Cu_3, H_2O$) u. A. — Ausserdem werden auf Kupfer verarbeitet 6) Hüttenproducte. a) Kupferstein aus der Bleigewinnung (s. d.) (Harz). b) Kiesabbrände von der Schwefelsäurefabrikation, namentlich in England. Dort gewann man 1869 auf diesem Wege 7600 Tonnen Kupfer.

Fabrikation. Die Verhüttung der Kupfererze geschieht meistens A) auf trockenem Wege, in immer ausgedehnterer Weise aber auch B) auf nassem. Das letztere nur für arme Erze, die das Verfahren auf trockenem Wege nicht bezahlt

machen und für solche reiche und solche Zwischenproducte, aus denen Gold und Silber gewonnen werden soll. Es setzt „kieselige“, nicht „kalkige“ Gangart voraus, weil letztere beim Behandeln mit Säuren mit in Lösung gehen würde. Das Verfahren wird mehr für oxydische als für geschwefelte Erze verwandt.

I. **Verhüttung geschwefelter Erze** (ausgedehntester Betrieb).

A) *Verarbeitung auf trockenem Wege.* **Uebersicht.** Man stellt 1) ein unreines Rohkupfer, weil es sich mit einer schwarzen Oxydhaut überzieht „Schwarzkupfer“ genannt, dar und entfernt 2) die fremden Metalle, welche dieses (legirt) enthält, durch Oxydation (Raffination).

1) Schwarzkupfer-Darstellung. Dieselbe ist sehr umständlich wegen der grossen Menge und Anzahl fremder Bestandtheile des Erzes: Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth, Silber, Gold und Schwefel. Die Entschwefelung kann hier nicht, ähnlich der Blei-, Antimon- und Quecksilbergewinnung durch Niederschlagsarbeit ausgeführt werden, weil die Affinität des Kupfers zum Schwefel grösser ist als die des Eisens zum Schwefel. Man sucht zunächst die fremden Bestandtheile mit Ausnahme von Gold und Silber möglichst aus dem Erz zu entfernen und zwar ohne den Schwefel gleich vom Kupfer zu trennen, ersetzt darauf in dem möglichst reinen Kupfersulfid den Schwefel entweder ganz (Deutschland) durch Sauerstoff und reducirt dann das Kupferoxyd durch Kohle, oder theilweise (England) und scheidet dann das Metall aus dem Kupferoxyd und dem noch unzersetzten Kupfersulfid durch Reaction zwischen diesen beiden ab: $CuS + 2CuO = 3Cu + SO_2$. — Das Verfahren der Beseitigung der fremden Bestandtheile gründet sich einmal auf die Flüchtigkeit eines Theiles derselben (Schwefel, Arsen, Antimon) und dann auf den Unterschied in der Affinität der fremden Stoffe und des Kupfers zu einerseits Schwefel, andererseits Sauerstoff. Kupfer, Silber und Gold besitzen von allen vorhandenen Metallen allein grössere Affinität zu Schwefel als zu Sauerstoff. Je grösser der Unterschied in der Affinität ist und je weniger Neigung zwischen Kupfer und den anderen Metallen besteht, sich zu legiren, um so vollständiger gelingt die Trennung [Eisen, Zink und Blei lassen sich leicht besei-

tigen, schwieriger Nickel und Kobalt, am schwierigsten Reste von Arsen und Antimon]. Dass die Affinität des Kupfers auch zum Sauerstoff nicht klein ist, erschwert den Process. Man beseitigt daher zunächst durch Röstung der Erze Schwefel, Arsen und Antimon, welche sich als Sauerstoffverbindungen verflüchtigen. Gleichzeitig werden die Metalle in Oxyde bezhgsw. Sulfate verwandelt und zwar in der Reihenfolge: Eisen, Kupfer, Zink, Blei. Bei einem nun folgenden sog. reducirend-solvirenden Schmelzen d. h. einem Schmelzprocess unter Zusatz von Reductionsmitteln (Kohle oder Schwefel) und verschlackenden Zuschlägen, werden die als Oxyde vorhandenen fremden Metalle reducirt, verschlackt und somit beseitigt. Damit nun aber kein Kupfer auf diese Weise mit verloren gehe, muss das Röstproduct noch so viel Schwefel enthalten, dass sich beim Schmelzprocess alles etwa als Oxyd und dann als Metall vorhandene Kupfer damit sättigen könne. Kupferoxydul wird z. B., wenn Eisensulfür vorhanden ist, beim Schmelzen nicht verschlackt: $2\,Cu_2O + 2\,FeS + SiO_2 = 2\,Cu_2S + SiO_2(OFe)_2$. Daher röstet man absichtlich nicht gleich vollständig; ein Theil der Schwefelmetalle und der gebildeten Sulfate bleibt unzersetzt. Die letzteren werden beim Schmelzen zu Schwefelmetallen, das entstandene Kupferoxyd zu Kupfer reducirt, aber sofort durch die vorhandenen Schwefelverbindungen und durch den aus verflüchtigter und darauf reducirter Schwefelsäure gebildeten Schwefel wieder in Schwefelkupfer übergeführt und mit jenen zusammen als von der Schlacke scharf getrennter „Stein“ (wesentlich Kupfer- und Eisensulfid mit 25—30, nicht über 40 Proc. Kupfer) abgeschieden. Bei Anwesenheit von viel Arsen und Antimon bildet sich neben dem Stein und der Schlacke eine aus Arsen- und Antimonmetallen bestehende „Speise“. Die ersteren waren beim Rösten theilweise in Arseniate und Antimoniate übergeführt und werden nun wieder reducirt. — Dieser Doppelprocess: Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen wird je nach der Reinheit des Erzes mehr oder weniger oft (bis zu 16 Malen) wiederholt und dadurch das Kupfer in einen daran immer reicher werdenden Stein concentrirt (in Deutschland: Concentrations-, Spur-, Mittel-, Doublirstein, Reichblech; in England: blue metal, white metal, pimpled metal, bottoms genannt). Man befördert beim Rösten die Zersetzung von etwa in grosser Menge gebildeten Arse-

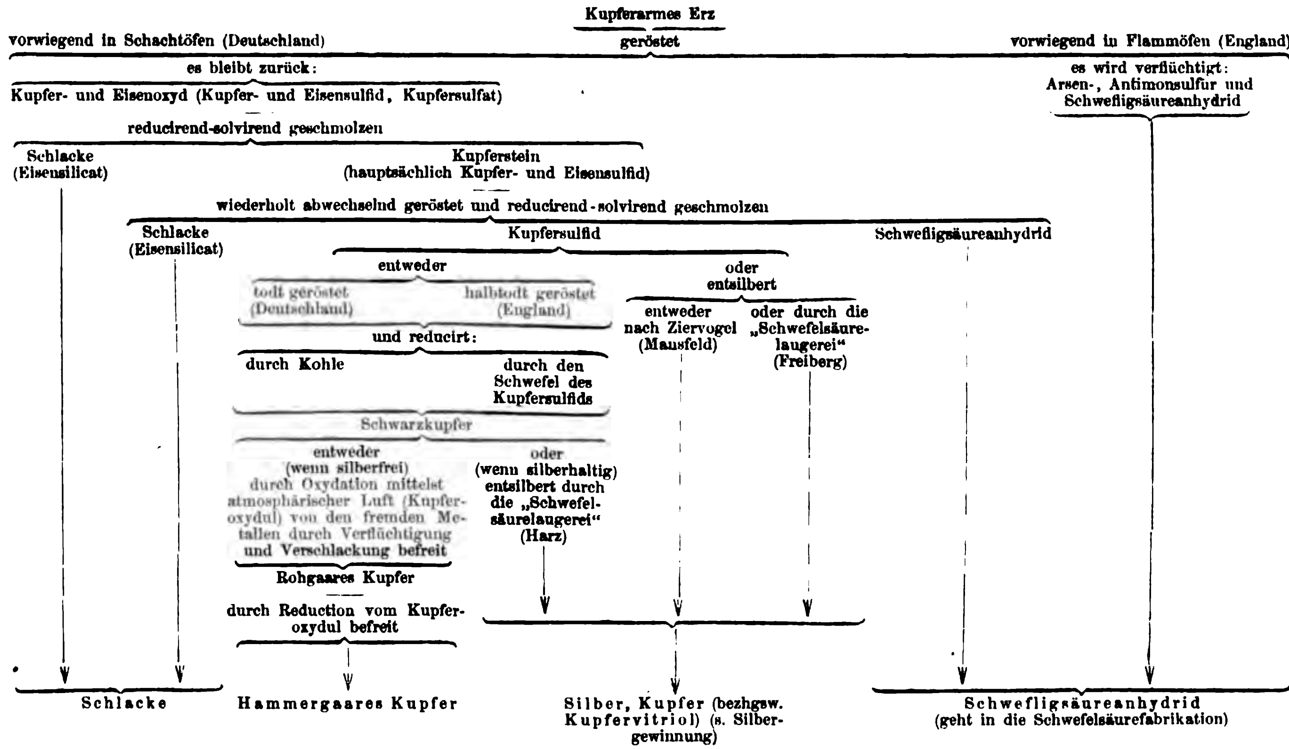
niaten, Antimoniaten und Sulfaten durch Erhöhung der Temperatur mittelst Zusatz von Brennstoff. — Die Ersetzung des Schwefels in dem letzten, reinen Stein durch Sauerstoff geschieht durch eine vollständige Röstung (Todtrösten). — Beim Verschmelzen des todtgerösteten Steins auf Schwarzkupfer begünstigt man die Bildung einer kleinen Menge Stein (Dünnstein), um dadurch das Kupfer vollständig vor Verschlackung zu schützen und noch vorhandene fremde Schwefelmetalle bezhgsw. Sulfate zu beseitigen. — Je nachdem die Operationen fast ausschliesslich in Schachtöfen oder in Flammöfen oder in beiden nebeneinander vorgenommen werden, unterscheidet man zwischen deutschem oder schwedischem (Schachtofen), englischem (Flammofen) oder gemischtem Betrieb (Erz- und Schwarzkupferschmelzen im Schachtofen, Steinconcentration und Raffiniren im Flammofen). Während beim reducirend-solvirenden Schmelzen im Schachtofen Kohle und Kohlenoxyd die Reduction bewirken, thut dies im Flammofen der Schwefel: $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$; $Cu_2S + SO_2 . O_2Cu = 3Cu + 2SO_2$. Die Gefahr einer zu frühen Schwarzkupferbildung schon während des Concentrationsschmelzens ist daher hier geringer als dort. Der Flammofenbetrieb ist theuerer an Apparaten und Brennstoffverbrauch (dreimal so theuer) und erfordert grössere Geschicklichkeit der Arbeiter, als der im Schachtofen, gestattet aber die Verhüttung verschiedenartiger und unreiner Erze und eine grössere Production.

2) Raffination, Gaarmachen des Schwarzkupfers. Die in letzterem vorhandenen fremden Stoffe (Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel u. A.) werden oxydirt und dann verflüchtigt oder verschlackt. Dies gelingt um so vollständiger, je grösser ihre Affinität zum Sauerstoff (im Vergleich mit Kupfer), je kleiner dieselbe zum Kupfer ist. Eisen, Zink und Blei lassen sich am leichtesten, dann Nickel, Kobalt und Wismuth, am schwierigsten Antimon und Arsen beseitigen. — Die Raffination wird unterstützt durch die Gegenwart von $^1/_2$—1 Proc. Blei, welches als Oxyd die fremden Metalle verschlackt, ebenso durch Polen (s. S. 150), wobei das Metall durch das Aufwallen in vielfache Berührung mit Luft kommt und gleichzeitig durch den aus dem Holze entwickelten Wasserdampf eine Oxydation bewirkt wird. Die

nur an der Oberfläche des Kupfers stattfindende Oxydation pflanzt sich durch dort gebildetes und niedersinkendes Kupferoxydul in das Metallbad und bis auf dessen Grund fort, indem das Kupferoxydul die hier befindlichen, mit grösserer Affinitätfür Sauerstoff ausgestatteten Metalle oxydirt, worauf die letzteren an die Oberfläche steigen, Kieselsäure aus dem Heerdmaterial aufnehmen und als Gaarschlacken abgezogen werden oder abfliessen. Hierdurch gelangt viel Kupfer in die Schlacken, dieselben müssen daher entweder in den früheren Process zurückgehen, oder für sich auf Schwarzkupfer verschmolzen, oder bei grösserem Nickelhalt auf Speise verarbeitet werden; zugleich kommt aber auch Kupferoxydul (6—8 Proc. bis zu 24 Proc.) in das Kupfer und beeinträchtigt dadurch die Festigkeit desselben (übergaar). Das „rohgaare“ Kupfer muss daher durch ein Reductionsverfahren von dem in ihm enthaltenen Kupferoxydul befreit („hammergaar“ gemacht) werden (s. umstehende Tabelle).

Ausführung. 1) Schwarzkupferdarstellung. Das Rösten wird mitunter noch in bedeckten oder freien Haufen (Harz) und Stadeln (dann wohl bei beschränktem Luftzutritt, um Schwefel zu gewinnen, Unterharz) vollzogen, häufiger in grossen Flammöfen (mehretagig und oft mechanisch, England), meistens in Schachtöfen, welche gleichzeitig eine Ersparniss an Brennstoff, an Zeit, eine vollständigere und gleichmässigere Abröstung und die Verwerthung des Schwefligsäureanhydrids für die Schwefelsäurefabrikation gestatten (Harz, Mansfeld, Swansea). Für schwefelreiche Erze in Stückform verwendet man niedrige, nach oben sich erweiternde Schachtöfen, für ärmere gradwandige oder nach oben zusammengezogene Kiesbrenner (s. Kilns S. 153). Feinkies wird seltener durch Thon, Kalk und Eisenvitriolmutterlaugen zu Stücken (Stöckeln) verkittet, um dann wie Stückkies behandelt zu werden, meistens röstet man es in Schachtöfen von Gerstenhöfer, Hasenclever, Perret (bis auf 0,1 bis 0,2 Proc.) (s. Schwefel) ab. Da, wo das Schwefligsäureanhydrid durch Luft- und Feuergase für die Schwefelsäurefabrikation zu sehr verdünnt ist, wird es in Koksthürmen durch Sodalauge oder dergl. gebunden und so für die Umgebung unschädlich gemacht. Bei dem reducirend-solvirenden Schmelzen (Verschlackung der fremden Metalle) darf die Temperatur nicht zu hoch sein, sonst werden die letzteren nicht verschlackt, sondern reducirt und in das Kupfer eingeführt. Im (deutschen) Schachtofenbetrieb verwendet man für eisenreiche Erze Sumpföfen, weil sich die bei solchen gebildeten Ansätze (Eisensauen) leichter entfernen lassen, für eisenarme, nicht sehr basische, Spur- oder Tiegelöfen. Die ersteren versieht man mit zwei Augen (Brillenöfen), aus denen sich die Producte abwechselnd ergiessen. Tiegelöfen haben gegenüber den beiden anderen den Vorzug ruhigeren, gleichmässigeren Ganges, in Folge dessen sich Stein und Schlacke vollständiger absetzen können und

Uebersicht der Kupfergewinnung aus geschwefelten (silberhaltigen) Erzen.



reducirtes Kupfer vollständiger wieder geschwefelt wird. Man verwendet Holzkohle oder Koks und Gebläse (mitunter heisses). Durch Erweiterung der Oefen und Vermehrung der Formenzahl (Oefen von Rachette und von Pilz) ist neuerdings der Brennstoffverbrauch herabgedrückt und die Ausbeute und Production erhöht. Beim (englischen) Flammofenbetrieb verwendet man, um höhere Temperatur als beim Rösten hervorzubringen, Oefen mit kleinerem Heerd und grösserem Feuerungsraum. Die Schlacken enthalten, da sie sich nicht wie im Schachtofen absetzen, sondern abgezogen werden, mechanisch beigemengten Stein. Es erfolgen bei diesem Processe: 1) Stein (oder Speise), welcher je nach seiner Reinheit noch mehr oder minder oft der Concentration (dabei schmilzt man etwas langsamer) unterworfen wird, bis man ihn zur Schwarzkupfergewinnung todtröstet, oder bis er kupferreich (65 Proc. Kupfer) genug ist, um sich bequem entsilbern zu lassen (Mansfeld, Freiberg); 2) Schlacke, welche, wenn sehr eisenreich (z. B. Unterharz), als Niederschlagsmittel bei der Bleiarbeit (Oberharz) dienen kann. Die von dem Flammofenbetrieb enthalten, da sie sich nicht wie im Schachtofen absetzen, sondern abgezogen werden, mechanisch beigemengt Stein; 3) Gichtgase (werden ihrer geringen Reinheit wegen selten als Brennstoff benutzt). — Die Reduction des todtgerösteten Steins (Schwarzkupferarbeit) gleicht dem Concentrationsschmelzen. Man arbeitet (in nicht zu hohen Oefen) rascher, um eine lebhafte Reaction zwischen den Schwefelmetallen und damit fast nur Reduction und Verschlackung, möglichst wenig Steinbildung zu veranlassen. Das Schwarzkupfer enthält 80—95 bis hinab zu 70 Proc. Kupfer. Es wird raffinirt oder geht in die Entsilberung mittelst Blei, Quecksilber, allermeist mittelst Extraction (siehe Silbergewinnung). Die kupferhaltigen Schlacken werden, wenn sie über 1 Proc. Kupfer enthalten, bei Schmelzprocessen wieder zugesetzt.

2) Raffination des Schwarzkupfers. Das Rohgaarmachen geschieht auf einem grösseren (Spleissofen) oder kleineren Heerd mit Gebläse. Man hebt das genügend erkaltete Kupfer unter vorsichtigem Aufspritzen von Wasser in Scheiben (Rosetten) ab (Scheibenreissen, Rosettiren, Spleissen) oder schöpft es in Formen aus (Schweden). Neuerdings wird der Process häufig in einem kleinen Zugflammofen, weil hier auch gleich das Hammergaarmachen stattfinden kann, vorgenommen. Das Hammergaarmachen (Raffiniren im engeren Sinne) bewirkt man durch ein kurzes, reducirendes Schmelzen auf einem dem kleinen Gaarheerd ähnlichen Heerde (meistens im englischen Zugflammofen; Mansfeld, Freiberg). Dabei werden die eingesetzten Kupferstücke 1) in 6—7 Stunden bei geschlossener Thür „eingeschmolzen", 2) durch Zulassen der Luft „verblasen", 3) (Brat- und Sprühperiode) unter heftiger Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid (Sprühen: $2CuO + CuS = 3Cu + SO_2$) in rohgaares Metall verwandelt, dieses wird 4) durch das „Dichtpolen" (Einführung von grünem Holz) von Schwefligsäureanhydrid befreit, wobei schon die Reduction des Oxyduls beginnt. 5) Durch das „Zähpolen" (Einführung von Holzkohlen in den nun geschlossenen Ofen) macht man es hammergaar und kellt es dann aus.

B) *Verarbeitung auf nassem Wege.* **Uebersicht.** Das Löslichmachen des Kupfers geschieht durch Ueberführung desselben in Sulfat oder Chlorid. [Bei Zuweitführung der Processe durch zu hohe Temperatur wird im ersten Falle nebenbei Kupferoxyd, im zweiten Kupferchlorür und Kupferoxyd (beide nur in Säuren löslich) gebildet.] Das Sulfat erzeugt man seltener durch Verwitterung, meistens durch Röstung in Haufen, Stadeln, Flammöfen, bei Mangel an Schwefel unter Zusatz von Schwefelkies. In Chloridform bringt man das Erz durch chlorirende Röstung mit Kochsalz (England, s. Verarbeitung der Kiesabbrände; Oker). Dabei werden die Schwefelmetalle zuerst in Sulfate verwandelt, das Eisensulfat wird in Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt, das Kupfersulfat giebt dann mit dem Natriumchlorid Natriumsulfat und Kupferchlorid neben Chlorür und Oxyd. Die letzteren werden nach der Behandlung mit Wasser durch Salzsäure und flüchtige Chlorverbindungen, welche man als Nebenproduct gewinnt, in Lösung gebracht. [Dieselben verflüchtigen sich nämlich während des Processes und werden von dem in einem Koksthurm niederrieselnden Wasser aufgenommen.]

Ausführung. Man vollzieht die Röstung in Flammöfen, die mitunter mit Muffelöfen combinirt sind, meistens in rotirenden Oefen (Gibb): Der scheibenförmige Heerd wird durch Drehung eines Zapfens, auf dem er ruht, in rotirende Bewegung versetzt, gleichzeitig geht ein pflugschaarartiges Eisen auf demselben hin und her, um die Masse zu wenden. Diese Oefen arbeiten selbstständig, gleichmässig, bei niedriger Temperatur, erzeugen vorwiegend in Wasser lösliche Verbindungen und gestatten die Gewinnung des Natriumsulfates. Voraussetzung des Verfahrens ist geringer Schwefel- und Kupfergehalt (nicht über 6 Proc.). Das Auslaugen, Fällen und weitere Verarbeiten geschieht wie bei den oxydischen Erzen (s. auch Uebersichtstabelle der Verarbeitung der Kiesabbrände).

II. **Verhüttung oxydischer Erze.** A) *Auf trockenem Wege.* Die oxydischen Erze werden meistens zusammen mit den geschwefelten verhüttet, oder in Schachtöfen (Deutschland) oder Flammöfen (England) mit Kohle reducirt. Um der Verschlackung des Kupfers vorzubeugen, verwendet man dabei basische und eisenreiche Schlacken oder setzt schwefelhaltige Substanzen (Schwefelkies, geschwefeltes Kupfererz) zu; das Eisen reducirt das Kupferoxyd, die Schwefelverbindungen erzeugen Stein bildendes und daher nicht verschlackbares (s. u.) Schwe-

felkupfer (Chessy, Perm, Sibirien). B) *Auf nassem Wege.* Das Kupfer wird 1) in Lösung gebracht, und zwar entweder a) durch Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, [bei Anwendung der letztern gewinnt man nachher Eisenvitriol als Nebenproduct (Stadtbergen, Rochlitz, Commern)], seltener b) durch Einwirkung von aus Kiesen erzeugtem Schwefligsäureanhydrid und von Wasserdampf (Stadtbergen, Rheinbreitenbach, Skofia), oder c) durch Rösten des Erzes mit Schwefelkies, wobei Sulfat entsteht (Skofia), und Auslaugen des Sulfates mit Wasser oder mit den meistens auch noch freie Säure enthaltenden Mutterlaugen, aus denen das Kupfer bei einem früheren Turnus gefällt wurde. oder d) das Kupfer wird unter fortwährender Regenerirung des Lösungsmittels nach Hunt und Douglas in Lösung gebracht:

Man behandelt das Erz in diesem Falle mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kochsalz: α) $CuO + FeCl_2 + NaCl = CuCl_2, NaCl + FeO$; das Kupferchlorid wird dabei vom Natriumchlorid gelöst. Aus dieser Lösung fällt man das Kupfer durch wenig Eisen: β) $CuCl_2 + Fe = Cu + FeCl_2$ und verwendet das dabei entstehende Eisenchlorür zum Extrahiren neuer Mengen Erz nach α) (Chile, Nordkarolina, Steffanshütte). Das hierbei erforderliche feine Aufbereiten, Zubrennen, heisse Auslaugen und Umrühren macht sich nur bei reicheren Erzen bezahlt.

Stets laugt man womöglich systematisch, reinigt darauf 2) die Laugen mitunter von Eisenarseniat durch einen kleinen Kalkzusatz (es darf kein Kupfer fallen), fällt dann 3) das Metall meistens a) durch Eisen (in der Regel durch billigeres Roheisen, wiewohl Schmiedeeisen geeigneter ist), selten b) durch Schwefelwasserstoff (aus Natriumsulfid und Kohlensäureanhydrid entwickelt), oder c) durch Kalk (Braubach).

Es wird zwei- bis dreimal so viel Eisen, wie die Theorie erfordert, verbraucht, weil sich freie Säure in der Lauge befindet, und dadurch gebildet wird, dass vorhandenes Oxydulsalz in Berührung mit der Luft unter Abspaltung von Säure in basisches Oxydsalz übergeht. Man fällt daher möglichst bei Luftabschluss (in bedeckten Behältern) und beseitigt einen Theil des Eisenoxyds vorher durch Kalk.

Das abgeschiedene Kupfer (Cementkupfer) wird durch Sieben und Waschen von Eisen und basischen Eisensalzen gereinigt.

Die *natürlichen*, aus Schwefelerzen in Gruben durch Oxydation entstandenen *Cementwässer* werden wie die bei

der Verhüttung der oxydischen Erze auf nassem Wege erhaltenen Laugen verarbeitet.

III. **Gediegenes Kupfer** braucht man nur wie das aus geschwefelten Erzen gewonnene zu raffiniren (S. 217) (am Obernsee in Amerika, Grünthal in Sachsen).

Chemische Aufsicht. Die *Bestimmung des Kupfers* geschieht entweder nach der sog. schwedischen Kupferprobe: Das Metall wird aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch Eisendrahtstifte gefällt (liefert für die Praxis genügende Resultate); oder (fast allgemein) durch galvanische Fällung aus schwefelsaurer Lösung. Das Kupfer setzt sich schön rosenroth und sehr dicht auf einem gewogenen Platinconus ab. [Man benutzte zur Fällung bisher die Meidingerschen Elemente nach der Modification von Pinkus, verwendet dazu aber in neuester Zeit die thermoelektrische Batterie von Clamond. (Bequeme Form, wenig Raum einnehmend, kostet keine Unterhaltung, gestattet mit wenig Kosten die Herstellung eines energischen, constant bleibenden Stromes.)]

9) Nickel *).

Erzeugnisse und Verwendung. Nickel. Dasselbe kommt meistens in Gestalt kleiner Würfel von 13 Mm. Seite mit 94 bis 99 Proc. Nickel in den Handel. Seiner silberähnlichen Farbe und seiner Widerstandsfähigkeit wegen wird es als veredelnder Bestandtheil zu Legirungen mit anderen Metallen, namentlich Kupfer, verwandt, besonders zur Fabrikation von Neusilber oder Argentan (10 Proc. Nickel, 60 Proc. Kupfer, 30 Proc. Zink,s. Legirungen), ferner von Scheidemünzen mit durchschnittlich 25 Proc. Nickel, 75 Proc. Kupfer (Deutches Reich, Schweiz, Belgien, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Honduras, s. Legirungen); weiter zum Vernickeln von Eisen und Stahl, namentlich für Maschinentheile, Schlösser, Schlüssel, Uhrketten, Kaminverzierungen u. A. [Der Ueberzug von Nickel ist mindestens ebenso hart als das darunter liegende Metall und weit haltbarer, s. Galvanotechnik.]

Statistik. Die jährliche Production beträgt ungefähr

*) Die neuesten Fortschritte in Dr. Künzel's Abhandlung in Hofmann's Berichte über die Entwickelung u. s. w.

959 T. Davon liefert das deutsche Reich die Hälfte, Nordamerika ein Fünftel bis ein Siebentel, Oestreich und Brasilien je ein Neuntel, Schweden und Norwegen ein Dreizehntel, Belgien und Frankreich je ein Fünfzigstel. Fast die Hälfte allen Nickels wird in Berlin verarbeitet. Der Preis für das Kilogramm betrug 1874 3,38 M. (1860 2,02 M.)

Rohstoff. 1) Kupfernickel, NiAs mit 43,5 Proc. Nickel. Meistens auf Gängen im Granit-, krystallinischen- und Kupferschiefergebirge. Das Nickel ist in kleiner Menge durch Kobalt und Eisen, das Arsen durch Antimon vertreten. 2) Weissnickelkies Ni As mit 28,3 Proc. Nickel. Gemeinschaftlich mit Kupfernickel (Mansfeld, Thüringen, Andreasberg, Erzgebirge u. a. O.). 3) Rewanskit (Nickelsilicat), am Ural 1866 entdeckt. [4) Nickelhaltige Schwefel- und Magnetkiese (Dillenburg, Norwegen, Schweden) und 5) Bleierze (Pensylvanien).] Die Nickelerze kommen selten rein, meist vermischt mit anderen und mit erdigen Substanzen vor. Ausserdem 6) Hütten- und Fabrikationsproducte von der Gewinnung der Smalte: Kobaltspeise meist $NiCo_4As$ oder $(NiCo)_3As_2$ mit 48 Proc. Nickel, 42 Proc. Arsen, von der Gewinnung des Kupfers (Kupferspeise), des Bleies (Bleispeise); ferner Schwarzkupfer, Schlacken, Eisensauren und manche Braunsteinsorten (mit 0,5 Proc. Kobalt, 0,25 Proc. Nickel). [In England werden Rückstände von der Chlorbereitung mittelst Braunstein verhüttet.]

Fabrikation. Uebersicht. Mit der Gewinnung des Nickels ist häufig eine solche von Kobaltverbindungen verbunden. Sie ähnelt der des Kupfers (s. d.). Auch die hier zur Verarbeitung kommenden Erze und Producte sind sehr arm an Nickel, dagegen reich an namentlich Eisen, Arsen und Schwefel. Sie werden A) auf trockenem oder B) auf nassem Wege, in der Regel durch eine Combination beider zu gute gemacht. Das Verfahren auf nassem Wege ergiebt ein reineres Erzeugniss. Es liefert als Endproduct in der Regel Nickeloxyd, welches daher noch auf trockenem Wege reducirt werden muss. In den meisten Fällen wird ihm auch ein auf trockenem Wege erst concentrirtes Product übergeben. Eine solche Ansammlung ist nämlich wie beim Kupfer in der Regel vor der Abscheidung des Metalles erforderlich. Sie beruht wie dort auf der Flüchtigkeit des

Schwefels und Arsens und dem Unterschiede in der Affinität von Nickel und Kobalt einerseits, Eisen andererseits zu einerseits Sauerstoff, andererseits Schwefel und Arsen. Wenn nämlich Nickel, Kobalt und Eisen zwischen Sauerstoff, bezhgsw. verschlackender Kieselsäure einerseits und Arsen oder Schwefel andererseits zu wählen haben, so wird das Eisen stets verschlackt, Nickel und Kobalt vereinigen sich mit Schwefel oder Arsen und bilden, verbunden mit etwa vorhandenem Eisensulfid oder Arsenid, eine auf der Schlacke schwimmende, von derselben scharf getrennten Masse, die im ersten Falle (Nickel- [Kobalt-] Eisensulfid) Stein, im zweiten (Nickel- [Kobalt-] Eisenarsenid) Speise heisst. — Man vollzieht die Concentration, wie beim Kupfer, durch ein abwechselndes Rösten, d. h. Beseitigen der flüchtigen Bestandtheile, namentlich des Arsens und Schwefels, und reducirend - solvirendes Schmelzen, d. h. Verschlackung des Eisens. Wie beim Kupfer kann der Process nicht in einem Acte vollzogen werden, weil man nicht gleich allen Schwefel oder alles Arsen fortrösten darf. Denn beim Schmelzen wird diejenige Nickel- und Kobaltmenge, welche keinen Schwefel oder kein Arsen zu ihrer Bindung vorfindet, mit dem Eisen verschlackt. Das Verfahren ist bei der Steinarbeit um so schwieriger, weil Nickel und Kobalt in ihrer Affinität zum Schwefel vom Eisen nicht so verschieden sind, wie das Kupfer, und weil der Unterschied zwischen ihrer Affinität zum Schwefel und der des Eisens zum Schwefel kleiner ist als der entsprechende Unterschied in der Affinität zum Arsen. Um beim Speiseschmelzen den Eintritt von etwa vorhandenem Kupfer in die Speise zu verhindern, erzeugt man in solchem Falle neben derselben durch schwefelhaltige Zuschläge einen das Kupfer aufnehmenden Stein. Der Schwefelgehalt unterstützt ausserdem die Verflüchtigung des Arsens und bewirkt, dass mehr Kobalt als Nickel in den Stein geht. Mitunter (Ungarn, Salzburg) werden Stein wie Speise auch durch Oxydation (Verblasen) concentrirt. Man schmilzt sie dann auf einem Heerd unter Gebläsemitwirkung ein und zieht die sich bildende Schlacke von Eisenarseniat fortwährend ab.

Für A. *Das Verfahren auf trockenem Wege* ist eine vollständige Entfernung des Eisens ohne Verlust an Nickel und Kobalt auf die beschriebene Weise unmöglich. Die

neuerdings erfolgreich angewandte Trennungsmethode gründet sich darauf, dass, wenn ein Gemisch von Eisen, Nickel- und Kobaltsulfid mit Baryumsulfat und Quarzsand verschmolzen wird, zunächst (und man hat die Bemessung der dazu erforderliche Menge in der Hand) nur das Eisen mit dem Baryum als Eisen-Baryumsilicat unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid verschlackt wird. Auch das etwa vorhandene Kupferarsenid wird dabei als Kupfersulfid abgeschieden. Wahrscheinlich reagirt das Eisenarsenid zunächst mit dem Baryumsulfat unter Bildung von Baryumsulfid, welches wiederum mit dem Kupferarsenid unter Entwickelung von Arsen Kupfersulfid erzeugt. Die Trennung des Kobalts erreicht man nach Entfernung des Eisens durch Verschlackung mittelst reinen Quarzsandes. Das Kobalt wird aus dieser Schlacke durch Verschmelzen mit Soda gewonnen, es bleibt beim nachherigen Auslaugen als Oxydul zurück. — Die vollständige, nicht leichte Beseitigung von Arsen und Schwefel aus den von Eisen und Kobalt befreiten Stein und Speisen gelingt durch Todtrösten, Schmelzen mit Soda und Salpeter und darauf folgendes Auslaugen der gebildeten Sulfate und Arseniate. Das Nickeloxyd wird durch Kohle reducirt.

B) Das *Verfahren auf nassem Wege* erleidet Abweichungen und Aenderungen in der Reihenfolge der Abscheidungen durch die Verschiedenartigkeit der zu verarbeitenden Producte. [In der Regel wird (s. u.) das Eisen durch Alkali unter Zusatz von Chlorkalk (um das Chlorür in Chlorid überzuführen) gefällt, dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Ist sehr viel Kupfer und sehr wenig Eisen vorhanden, so muss die Reihenfolge, um einen überflüssigen Gebrauch von Chlorkalk zu vermeiden, umgekehrt werden. Das Kupfer ist grösstentheils als Chlorür vorhanden und wird bei Chlorkalkzusatz früher als das Eisenchlorür chlorirt.] Im Allgemeinen werden die dem Verfahren auf nassem Wege übergebenen Rohproducte 1) todtgeröstet (möglichste Entfernung von Schwefel und Arsen), 2) in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, 3) wird das Eisen erforderlichenfalls durch Chlorkalk in Chlorid verwandelt (man vermeidet einen Ueberschuss von Chlorkalk, um kein Kobaltoxyd mit niederzuschlagen) und durch Kalk gefällt. Darauf wird 4) das Kupfer (Blei, Wismuth) durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali

niedergeschlagen, dann 5) das Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd, darauf 6) das Nickel als Hydroxyd oder Carbonat durch Kalkmilch oder Soda (s. u.). Das Nickeloxyd führt man dann 7) durch Glühen in den anhydridischen, in Säuren unlöslichen Zustand über und befreit es 8) vom überschüssigen Kalk und Gyps (8—12 Proc.). [Früher geschah dies in zeitraubender Weise durch Auswaschen der feingemahlenen Niederschläge mit saurem Wasser, jetzt zieht man den Kalk mittelst Salzsäure aus, verwandelt darauf den Gyps durch einviertelstündiges Kochen des Oxydes mit Soda in Calciumcarbonat, wäscht alsdann das Natriumsulfat mit Wasser, darauf das gebildete Carbonat mit salzsaurem Wasser aus.] Zur vollständigen Trennung des Nickels vom Kobalt fällt man das erstere aus concentrirter, etwas schwefelsaurer Lösung mit Ammonsulfat als Nickelammonsulfat. Durch Erhitzen wird vom letzteren das Ammonsulfat wieder getrennt und gewonnen, um von neuem als Fällungsmittel benutzt zu werden. Das Nickelsulfat wird durch Rösten mit Kohlenzusatz, darauf folgendes Glühen mit Soda und Salpeter und Auswaschen (um die letzten Spuren von Schwefel zu entfernen) in Oxyd verwandelt. Aus der Lösung fällt man das Kobalt mit Ammonsulfhydrat und verwandelt das Kobaltsulfid durch Rösten und Glühen mit Soda und Salpeter wie oben das Nickel in Oxyd. Die Fällung des Kobalts mit Kaliumnitrit ist aus einer gleichzeitig Kalk oder andere alkalische Erden enthaltenden Lösung nicht möglich, weil dann gleichzeitig Nickel als Calciumnickeldoppelsalz gefällt wird: $K_2CaNi(NO_2)_6$ [entsprechend der Zusammensetzung des gelben Blutlaugensalzes: $K_4Fe(CN)_6$; dem Kaliumkobaltnitrit $K_6Co_2(NO_2)_{12}$ entspricht das rothe Blutlaugensalz: $K_6Fe_2(CN)_{12}$].

Der Rewanskit (Nickelsilicat), mitunter auch andere Erze oder Producte, werden einfach mit Schwefelsäure angerührt und in dieser Gestalt so lange erhitzt, bis die Kieselsäure unlöslich geworden und das Eisenoxydulsulfat unter Abscheidung von unlöslichem Eisenoxyd zersetzt ist. Die nun gewonnene wässrige Lösung ist bequemer zu verarbeiten (s. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. A) *Auf trockenem Wege.* Dieselbe gleicht ebenfalls der bei der Kupfergewinnung. Es wird in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen geröstet, in Schachtöfen, und zwar Tiegel-, Sumpf- oder Brillenöfen oder (namentlich in England) in Flammöfen verschmolzen. Auch die Behandlung mit Schwerspath zur vollständigen und verlustlosen Beseitigung des Eisens nimmt man im

Erze und Hüttenproducte, enthaltend:

Nickelsulfid	Nickelarsenid

durch Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen oder durch Verblasen concentrirt

in Stein oder in Speise

todtgeröstet, von dem letzten Eisengehalt durch Schmelzen mit Schwerspath und Quarz, vom Kobaltgehalt durch Schmelzen mit reinem Quarzsand, vom letzten Schwefel- und Arsengehalt durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Auslaugen befreit.

Aus diesem Product wird:

	auf trockenem Wege:	auf nassem Wege:
das Eisen entfernt:	durch Schmelzen mit Schwerspath und Quarz	durch Oxydation zu Chlorid mittelst Chlorkalk und Fällen mit Kalk
das Kupfer „ :	durch Steinbildung beim Schmelzen mit Schwerspath	durch Schwefelwasserstoff
das Kobalt „ :	durch Schmelzen mit Quarz ×	durch Fällung mit Chlorkalk ×
das Nickeloxyd abgeschieden:	durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (zur Beseitigung der letzten Spuren von Arsen und Schwefel)	durch Fällung mit Aetzkalk, Trennung von den letzten Spuren des Kobalts durch Fällung als Nickelammonsulfat

Nickeloxyd — mit Holzkohle reducirt	Die bei × gewonnenen kobaltreichen Zwischenproducte werden geröstet, mit Soda und Salpeter geglüht und ausgelaugt
Nickel	Rückstand: Kobaltoxyd

Flammofen vor. Die Reduction des Nickeloxydes geschieht neuerdings durch einfache Berührung der zu Würfeln gepressten Masse mit grobgestossener Holzkohle bei Rothgluth. Früher wurden die Würfel mit Mehl, Melasse u. dergl. angeknetet. Bei der Reduction nehmen die bereits reducirten äusseren Schichten der Würfel Kohlenstoff auf und übertragen denselben zur Reduction an den Kern. Man führt den Process (meistens) in theurer Weise in Thontiegeln, die auf der Sohle eines Flammofens stehen, aus, oder (weil ökonomischer) in vertikalen Thonröhren, welche von der Flamme umspielt und continuirlich mit dem Gemenge (Würfel von Nickeloxyd und zerstossener Holzkohle) beschickt werden; alle dreiviertel bis eine Stunde zieht man aus ihnen reducirtes Nickel. Bei fortdauernder Gluth nimmt das Nickel immer mehr Kohlenstoff auf und wird dadurch zuletzt schmelzbar. War die Temperatur nicht hoch genug, so ist das Metall schwamm- oder pulverförmig.

2) Beim *Verfahren auf nassem Wege* verwendet man bei der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff das von Gerstenhöfer für die Ausfällung des Arsens aus der Schwefelsäure ersonnene, das Gas vollständig ausnützende Verfahren (s. S. 298). Auch die Schwefelcalciumrückstände der Sodafabrikation werden wohl zur Erreichung desselben Zweckes in Gestalt eines feinen Breies so lange in die sauer gehaltene Nickellösung eingetragen, als noch Kupfer ausfällt.

10) Wismuth.*)

Producte und Verwendung: Wismuth. Das röthlichweisse, starkglänzende, harte und spröde Metall kommt in Gestalt halbkugelförmiger Brode von 10—12 Kg. Gewicht, mit einem Gehalte von 93,4—99,8 Proc. (silberhaltig) in den Handel und wird 1) seiner Leichtschmelzbarkeit wegen (Schmelzpunkt 264° C.) zur Darstellung leicht flüssiger Legirungen mit Zinn, Blei und Cadmium (S. 265), zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten und Stereotypplatten, zu Schnellloth, zu Sicherheitsverschlüssen bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (zum Anlassen des gehärteten Stahles), zu Schreibstiften auf mit Knochenasche überzogenem Papier u. A. verwandt. [Die Legirungen des Wismuths sind zum Clichiren besonders geeignet, weil sie sich beim Erstarren ausdehnen, und daher in die feinsten Vertiefungen eindringen. — Bei den Sicherheitsverschlüssen an Dampfkesseln schmilzt der Dampf, sobald er eine bestimmte Span-

*) Ausführlich in Cl. Winkler's Abhandlungen in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

nung und damit eine bestimmte Temperatur erlangt hat, den Verschluss und bricht sich dadurch Bahn]. 2) Die grösste Menge Wismuth wird zur Darstellung von basischem Wismuthnitrat (Magisterium Bismuthi, Bismuthum subnitricum) verwandt, welches in Form von Pulver oder en pâte a) (am ausgedehntesten) als bewährtes Heilmittel (namentlich in Paris beliebt) gegen Dysenterie und Cholera dient, [die französische Armee verbraucht jährlich 1250 Kg.], b) als weisse Schminke [Blanc d'Espagne, Blanc de fard], c) zur Darstellung von Porzellanlüsterfarben verbraucht wird. — [Cl. Winkler empfiehlt Wismuthnitrat als Aetzmittel an Stelle des theuerern Höllensteins, ferner Wismuthoxyd (statt Bleioxyd), namentlich zusammen mit Thallium (statt Kalium) zur Herstellung stark lichtbrechender Gläser. Wismuth liefert Gläser von höherem Lichtbrechungsvermögen als Blei, lässt sich in grösserer Menge als dieses in die Silicate einführen, ohne dieselben (wie Blei) zu weich und gegen eine Schwefelwasserstoffatmosphäre empfindlich zu machen]. **Statistik.** Jährliche Production: 25 T. Davon liefern die sächsischen Blaufarbenwerke 18 T., Freiberg 2,5 T., England 2,5 T., Johanngeorgenstadt 1,5 T., Altenburg 500 Kg. — Die Industrie besteht kaum 50 Jahre und hat sich erst in der letzten Zeit seit Verwendung der Wismuthpräparate zu medicinischen Zwecken (1858) sehr ausgedehnt. Der Preis stieg von 6 M. (1858) auf 38 M. (1869) für das Kilogramm und schwankt mit dem mehr oder weniger heftigen Auftreten der Dysenterie.

Rohstoff. Gediegenes (sehr reines) Wismuth (meist), seltener Wismuthocker, $Bi_2 O_3$, sehr selten Wismuthglanz $Bi_2 S_3$. Das Erz findet sich im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, im Uebergangs- und Kupferschiefergebirge auf Kobalt- und Silbergängen, häufig mit anderen Erzen. Die grösste Menge liefert Schneeberg (Erzgebirge), geringere andere Theile des Erzgebirges, ferner Thüringen, Hessen, Schwarzwald, Norwegen, Schweden, England.

Fabrikation. a) aus *reichem gediegenen Wismuth* (am ausgedehntesten auf den sächsischen Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel betrieben). Dieselbe geschah früher in unvollständiger Weise durch Aussaigern des Metalls aus gusseisernenRöhren, welche geneigt in einem Gefässofen lagen. Jetzt wird das Erz geröstet (zur Beseitigung etwa vorhandenen

Schwefels), darauf mit Kohle (zur Reduction), mit Eisen (zur Entschwefelung) und mit Schlacken in den zur Smaltegewinnung dienenden Glashäfen verschmolzen. Dabei scheidet sich unter der Schlacke eine obere Metallschicht von Kobaltspeise (Arsenkobalt, Arsennickel, Arseneisen), darunter eine davon scharf getrennte von Wismuth ab, welche man, sobald die Speiseschicht erstarrt ist, (das Wismuth erstarrt erst bei weit niedrigerer Temperatur) absticht (Rohwismuth) und dann zur Beseitigung kleiner Mengen Schwefel, Arsen und fremder Metalle, auf einer geneigten Eisenplatte, auf der ein Feuer entzündet ist, langsam saigert. Die fremden Metalle bleiben als „Gekrätz" zurück, das Arsen wird verflüchtigt, das Raffinationswismuth fliesst in halbkugelförmige Formen und erstarrt. — b) aus *wismutharmen Silbererzen*. Das Wismuth sammelt sich in diesem Falle im Blicksilber an und geht beim Feinbrennen des letzteren in die Glätte beziehungsw. die aus Mergel bestehende Sohle des Heerdes. In Freiberg und Altenberg wird die letztere (Testasche, mit einem Gehalt von 5—20 Proc. Wismuth) gepocht und mit verdünnter Salzsäure, welche das Wismuth löst, behandelt. Aus dieser Lösung fällt man das Metall als Oxychlorid durch Wasser und wiederholt diese Operation nochmals, um mitgefallenes Eisen und Blei zu beseitigen. Den getrockneten Niederschlag reducirt man in eisernen Tiegeln mit Kohle und Soda unter Zusatz von Glas. In Frankreich wird das Wismuth aus der salzsauren Lösung statt mit Wasser durch eiserne Stäbe, die man hineinstellt, gefällt.

Aus *Legirungen* (mit Blei und Zinn) gewinnt man das Wismuth zurück, indem man dieselben gleichfalls mit Salzsäure auszieht. Aus der Lösung krystallisirt dann ein Theil des mitgelösten Zinns als Chlorür. Die erstere wird darauf mit Salpetersäure oxydirt, das Wismuth mit Wasser gefällt und wie oben weiter verarbeitet.

Das für den medicinischen Gebrauch bestimmte Metall schmilzt man, um es vollständig von Arsen zu befreien, mit 5—30 Proc. Salpeter (auch wohl Wismuthoxyd oder basischem Nitrat) um. [Cl. Winkler hat zu der schwierigen Gewinnung des im Wismuth enhaltenen Silbers Zink (wie bei der Entsilberung von Werkblei) empfohlen].

11) Silber.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Silber. Es wird wegen des eigenthümlich schönen Glanzes, wegen seiner Widerstandsfähigkeit und ausserordentlichen Dehnbarbarkeit namentlich zur Herstellung von Münzen, Schmuck-Gegenständen, Tafelgeschirren und zum Ueberziehen unedler Metalle verwandt. — Silbernitrat benutzt man in der Photographie (grösste Menge), in der Medicin, als Zeichentinte und zu anderen Zwecken.

Die der Verwendung des Silbers zu Münzen, Schmuck und Geräth entgegenstehenden Eigenschaften: Weichheit und Mangel an Klang lassen sich durch einen kleinen Zusatz von Kupfer, welches ausser dem Golde allein von allen Metallen die werthvollen Eigenschaften des Silbers nicht beinträchtigt, heben. Selbst kleine Mengen von Wismuth, Arsen, Antimon machen das Silber spröde. (s. Legirungen.)

Nebenproducte. Häufig Metalle (Gold, Kupfer, Blei u. A.), mit denen das Silber im Erz oder Hüttenproducte gemengt oder verbunden war, und Metallverbindpngen, welche bei der Gewinnung entstanden: Bleiglätte [wird zur Glasfabrikation (Krystallglas, Flintglas, Stras), zur Herstellung von Glasur, Kitt, Mennige, Bleiacetat, Bleiweiss (s. d.) u. A. verwandt]; ferner Eisenvitriol und Kupfervitriol (s. d.)

Statistik. Etwa für 5000 Mill. Mark Silberschmuckwaaren und Geräthe sind in der Welt, 10000 Mill. Mark cursiren als Münzen. — Die jährliche Production an Silber beträgt etwa 200 Mill. Mark. Davon liefert Mexiko fast die Hälfte, Chile über $^1/_{10}$, Peru, Australien und Deutschland je $^1/_{12}$, Frankreich $^1/_{30}$, Russland und Grossbritannien je $^1/_{50}$, Skandinavien, die vereinigten Staaten und Bolivien je $^1/_{200}$, kleine Mengen ausserdem: Oesterreich-Ungarn, Ecuador, Brasilien. — In Preussen wurden 1872 80 T. gewonnen. Davon lieferte $^1/_3$ Westphalen, Rheinprovinz und Hessen-Nassau; je $^1/_4$ Sachsen und Hannover, den Rest Schlesien. Der Preis des Silbers ist durch die Goldwährung seit 1870 um 7,60 Mark für das Kg. gesunken. Das Preisverhältniss zwischen Silber und Gold wurde auf 1 : 15,5 festgesetzt, es hat sich aber auf 1 : 16 gestellt. Den Verbrauch an Sibernitrat durch die Photographie schätzte Wagner 1873 auf 70 T. im Werthe von 12600000 Mark, Vogel auf mehr als das Doppelte. In Berlin allein wurden 1873 mehr als 7,5 T. Silber auf Nitrat verarbeitet. — An Glätte wurden 1871 in Preussen 3700 T. für 126 Mill. Mark gewonnen.

Rohstoff. 1) Eigentliche Sibererze, Verbindungen von namentlich Silber, Schwefel, Arsen, Antimon. a) Gediegenes Silber mit 99,8 Proc. Silber (Kongsberg, Andreasberg, Freiberg, Obernsee, Californien, Altai, Chile). b) An-

timon-Silber, Ag_2 Sb bis Ag_6 Sb, mit 64—84 Proc. Silber (Andreasberg, Wolfach, Allemont, Chile, Mexico). c) Tellur-Silber, Ag_2Te mit 61 Proc. Silber (goldhaltig), (Californien, Siebenbürgen, Altai). d) Silberglanz, Ag_2S mit 87 Proc. Silber (Freiberg, Schemnitz, Kongsberg, Andreasberg, Altai, Mexico, Chile). e) Dunkelrothgültigerz, Ag_3SbS_3 mit 58 Proc. Silber und f) Lichtrothgültigerz, Ag_3AsS_3 mit 64 Proc. Silber (Andreasberg, Freiberg, Baden, Cornwall, Kongsberg, Mexico). g) Sprödglaserz, $Ag_5 Sb S_4$ (Andreasberg, Freiberg, Böhmen, Schemnitz, Mexico). h) Miargyrit, $Ag Sb S_2$ (Freiberg, Spanien, Mexico). i) Polybasit, $Ag_9 Sb S_6$ (Andreasberg, Freiberg, Schemnitz, Joachimsthal, Mexico). [Ausserdem: Kupfersilberglanz (Cu Ag S), Silberchlorid, -bromid und -jodid (Mexico, Chile)]. 2) Silberhaltige Erze (Silber ist darin nur Nebenbestandtheil): Bleierze (Bleiglanz), Kupfererze (Fahlerze, Kiesabbrände) Zinkerze. Geschwefelte Erze sind reicher als oxydische, Bleierze reicher als Kupfererze, diese reicher als Zinkerze, diese reicher als Eisenerze. Am meisten Silber liefert von ihnen der Bleiglanz. — Bei allen derartigen Erzen sammelt sich das Silber (und Gold) ohne Weiteres in dem vorherrschenden Metalle, Blei oder Kupfer, (bei Zink im Rückstand der Destillation), im Laufe der Abscheidung desselben an.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung zerfällt in eine solche von I. Rohsilber (Blicksilber), welches noch 5 bis 10 Proc. fremde Metalle, namentlich Blei, Kupfer, auch wohl Arsen, Antimon, Wismuth, Nickel enthält, und von II. Raffinirtem Silber (Feinsilber, Brandsilber) aus dem Rohsilber, dem nur einige Tausendtheile von Blei, Kupfer, Arsen und Antimon beigemischt sind. Fast immer wird das Silber begleitet von Gold, welches sich bei der Gewinnung in ihm ansammelt. Die grösste Menge des gewonnenen Silbers geht daher noch in die Goldarbeit (s. d.).

I. Die **Darstellung von Rohsilber** geschieht A. auf trockenem oder B. auf nassem Wege, häufig durch eine Verknüpfung beider.

A. Das *Verfahren auf trockenem Wege* gründet sich auf die grosse Affinität des Bleies zum Silber und dessen Leichttrennbarkeit von demselben durch Oxydation. Schmilzt man das irgendwie z. B. mit Schwefel, Antimon, mit Schwefelsäure, selbst mit Kupfer verbundene Silber mit Blei, ja nur

mit Bleioxyd oder -sulfat zusammen, so nimmt das Blei alles Silber in sich auf und bildet damit „Werkblei“: a) $Ag_2S + Pb_x = Ag_2Pb_{x-1} + PbS$, b) $Ag_2S + 2PbO = 2AgPb + SO_2$, c) $Ag_2S + SO_3.O_2Pb = Ag_2Pb + 2SO_2$, d) $SO_2(OAg)_2 + 3Pb = Ag_2Pb + 2PbO + SO_3$. Unterwirft man silberreiches Werkblei einem oxydirenden Schmelzen (Abtreiben), so wird das Blei in abfliessendes Oxyd (Glätte) verwandelt, das Silber bleibt regulinisch zurück (Blicksilber). Silberarmes Werkblei, welches unter 0,02 Proc. Silber enthält, muss, um erheblichen Verlusten vorzubeugen, auf andere Weise entsilbert werden. Dies geschah bis vor Kurzem ausschliesslich durch das Pattinsoniren, jetzt fast allgemein durch das Entsilbern mittelst Zink. Das Pattinsoniren gründet sich auf die Erscheinung, dass beim Erkalten von eingeschmolzenem Werkblei zunächst fast silberfreies Blei krystallisirt, durch dessen Beseitigung daher eine Concentration des Silbers in weniger Blei erreicht wird. Durch ein fractionirtes Verfahren, wiederholtes Auskrystallisiren von silberfreiem Blei, sowohl aus den wiedereingeschmolzenen Krystallen als auch aus dem anfangs flüssig bleibenden Bleibade (natürlich eines jeden für sich) kann man die Anreicherung von 0,007 Proc. auf 1,6 und mehr, die Entarmung des Bleies auf 0,001 Proc. bringen. — Das Entsilbern mit Zink beruht einmal auf der grossen Affinität zwischen Silber und Zink, dieselbe ist grösser als die zwischen Blei und Silber; dann auf der geringeren zwischen Blei und Zink, das eine Metall kann vom andern höchstens 2 Proc. festhalten; endlich auf der Leichttrennbarkeit des Silbers vom Zink durch Oxydation des letzteren. Schmilzt man Werkblei, welches bis zu 0,14 Proc. Silber enthält, mit 1,5 Proc. Zink ein, so scheidet sich ein alles Silber bis auf 0,0002 Proc. enthaltender Schaum ab, aus dem, wie aus der zurückbleibenden Zinkbleilegirung, das Zink durch überhitzten Wasserdampf als Zinkoxyd abgeschieden wird. ($ZnAg + H_2O = Ag + ZnO + H_2$).

B. Die *Verfahren auf nassem Wege* folgen drei verschiedenen Gesichtspunkten: a) Man reducirt das Silber aus seiner Verbindung im Erz, nimmt es in Quecksilber auf und destillirt dieses dann ab (Amalgamation). Ein Natriumgehalt erhöht die Lösungsfähigkeit des Quecksilbers namentlich für Gold. Man

extrahirt dabei das Silber entweder aus dem Erz unmittelbar, und zwar α) durch das gleichzeitig zur Amalgamation dienende Quecksilber, $Ag_2S + 2Hg = Ag_2Hg + HgS$ (Mühlen- oder Arrastraamalgamation), β) durch Quecksilber und Eisen zugleich: $Ag_2S + Hg + Fe = Ag_2Hg + FeS$ (Pfannenamalgamation, Washoe-Process). Oder man bildet zunächst Silberchlorid, und zwar γ) auf trockenem Wege, durch Rösten des Erzes mit Kochsalz; worauf das Silberchlorid mittelst Eisen oder Kupfer zerlegt wird: 1) $Ag_2S + 2NaCl = 2AgCl + Na_2S$, 2) $2AgCl + Fe = 2Ag + FeCl_2$ (europäische Fässeramalgamation), oder δ) durch Behandlung auf nassem Wege mit Kupferchlorür [welches aus Kochsalz und Kupfersulfat innerhalb des Processes erzeugt wird] und darauf folgende Zersetzung mittelst Quecksilber: 1) $Ag_2S + 2NaCl + SO_2.O_2Cu = 2AgCl + CuS + SO_2(ONa)_2$, 2) $2AgCl + Hg = 2Ag + HgCl_2$ (amerikanische Haufenamalgamation). Mitunter werden mehrere dieser Methoden, namentlich das europäische und amerikanische Verfahren, verknüpft. — b) Man bringt das Silber (namentlich in Kupfersulfid enthaltenes) in einen löslichen Zustand, indem man es mit oder ohne Zusatz von Kochsalz röstet und dadurch im ersten Falle Silberchlorid, im zweiten Silbersulfat erzeugt, laugt darauf das Silberchlorid mit α) Kochsalz- (Augustin) oder β) Natriumhyposulfitlösung (Patera), das Sulfat γ) mit angesäuertem Wasser (Ziervogel) aus und fällt das Silber aus diesen Lösungen durch Kupfer; [wenn sie mit Natriumhyposulfit gewonnen wurden (Patera), durch Schwefelwasserstoff] (Verfahren der Auflösung und Fällung). c) Man behandelt α) silberhaltiges Kupfersulfid (Kupferstein) in der Siedhitze mit Schwefelsäure von 49—50° B., β) silberhaltiges Kupfer (Schwarzkupfer) bei 80° C. und bei Luftzutritt mit verdünnter Schwefelsäure (26—32° B.). Dabei wird in beiden Fällen alles Kupfer gelöst und nachher durch Krystallisation als Kupfervitriol gewonnen, alles Silber bleibt in einem Schlamme, der nachher in Blei aufgenommen („verbleit") und abgetrieben wird, ungelöst zurück. (Verfahren der Schwefelsäurelaugerei.)

Das Verfahren auf trockenem Wege (Verbleiung) ist seiner Kostspieligkeit wegen (es liefert sehr viel Zwischenproducte) mehr und mehr auf die silberhaltigen Bleierze beschränkt. [Das Silber sammelt sich ohne Wei-

teres in dem fallenden „Werkblei“ an.] Für die Anreicherung des Silbers im Blei ist das Entsilbern mit Zink billiger, gefahrloser für die Arbeiter, leichter zu leiten, gestattet weniger reinen Rohstoff (nur nicht zuviel Antimon) und schliesst zugleich eine vollständigere Raffination des Bleies in sich als das Pattinsoniren. Man verwendet das letztere daher auch nur noch für reines Werkblei. Die Verbleiung wurde für andere Silberverbindungen von den Methoden auf nassem Wege verdrängt. Diese verlangen, mit Ausnahme der Schwefelsäurelaugerei, reineren Rohstoff (schädlich sind besonders Arsen, Antimon, Blei und Zinkblende) und gestatten ausser jener keine so vollständige Gewinnung des das Silber meistens begleitenden Goldes. Die Amalgamation ist ergiebiger, rascher, übersichtlicher und an Brennstoff billiger als die Verbleiung, aber kostspieliger durch den grossen Verbrauch von Quecksilber, von dem viel als Chlorid verloren geht. Auch sie wird mehr und mehr durch das Verfahren der Auflösung und Fällung, mehr noch durch das der Schwefelsäurelaugerei verdrängt. Von den Amalgamationsverfahren besitzt nur das europäische allgemeine Anwendbarkeit, die anderen setzen gediegenes oder mit Schwefel verbundenes Silber in reinen Erzen voraus. Um sie allgemein anwendbar zu machen, wird neuerdings das Erz vielfach vorher geröstet (Arsen und Antimon verflüchtigt, Eisen in Oxyd verwandelt). Das europäische, früher namentlich in Freiberg ausgeführte Verfahren liefert gegenüber dem amerikanischen eine grössere Ausbeute, verbraucht weniger Quecksilber und Zeit, erfordert aber mehr Brennstoff, Kochsalz und Apparate und ist daher für Mexiko nicht geeignet. Die Mühlen- oder Arrastraamalgamation begünstigt namentlich die Gewinnung des das Silber begleitenden Goldes. Bei der Pfannenamalgamation werden besonders Brennstoff und Arbeitskraft erspart. Die Verfahren der Auflösung und Fällung bringen das Silber sehr vollständig, sehr rasch und am billigsten aus, erheischen aber auch sehr reines Erz und sind schwieriger auszuführen. Der einfachste und billigste Ziervogel'sche Process verlangt das reinste Material und die grösste Sorgfalt bei der Ausführung. Er wird nur für reinen Kupferstein verwandt (Mansfeld). Das Augustin'sche Verfahren benutzt man in veränderter Form immer mehr

zur Entsilberung sehr armer Kupfererze (namentlich Kiesabbrände), das Patera'sche scheint sich zur Verarbeitung der Abfälle in Mexiko einzubürgern. (Natriumhyposulfit löst vierunddreissigmal so viel Silberchlorid als Natriumchlorid). Das Verfahren der Schwefelsäurelaugerei ist am einfachsten, am billigsten, erschöpft das ihm unterworfene Schwarzkupfer und den Kupferstein sehr vollständig und beansprucht keine besondere Reinheit des Rohstoffes. Aber das Silber wird bei ihm nicht, wie bei dem Verfahren der Lösung und Fällung, direct in metallischem Zustande und nicht so rasch gewonnen, erheischt daher noch ein Verschmelzen mit Blei, wobei, wenn der Schlamm arsen- und antimonreich ist, leicht Silber verflüchtigt wird. Ferner wird das Kupfer, welches hier stets in grosser Menge zugegen ist, nicht als solches, sondern als Kupfervitriol erhalten. Ob man das silberhaltige Kupfer als Schwarzkupfer, wie am Harz, oder als Kupferstein, wie in Freiberg, verarbeiten soll, entscheiden, da die Ausführung beider Verfahren ziemlich gleich viel kostet, die Lokalverhältnisse. (S. nebenstehende Tabelle.)

II. Die **Darstellung von Feinsilber** aus dem Rohsilber geschieht durch ein oxydirendes Schmelzen, wobei die fremden Bestandtheile verflüchtigt und verschlackt werden.

Ausführung. A. *Verfahren auf trockenem Wege.* Die Verbleiung von silberreichen Erzen und Hüttenproducten (Stein, Speise, Schwarzkupfer) geschieht durch ein Einschmelzen derselben in metallisches Blei (Eintränken), von minderreichen durch ein gemeinsames Verschmelzen mit Bleierzen oder bleiischen Zuschlägen, von armen durch eine vorhergehende Ansammlung des Silbers in einem vorwiegend aus Eisensulfid bestehenden Stein (s. Kupfergewinnung). Der Stein wird, wenn er noch sehr silberarm ist, durch abwechselndes Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen concentrirt, dann eingetränkt oder auf nassem Wege entsilbert. Beim Abtreiben von silberreichem Blei erkennt man das Ende des Processes daran, dass der stark leuchtende Silberspiegel frei bleibt (Blicken des Silber).

Die Steinconcentration des Silbers geschieht meistens in Schachtöfen, das Abtreiben in der Regel mit kaltem Wind in Flammöfen. Die Heerdsohlen der Treiböfen sind, um Bleioxyd einsaugen zu können, mit Mergel ausgeschlagen. Dieselben liegen entweder fest, unbeweglich in dem mit einer beweglichen Haube versehenen

Uebersicht der Silbergewinnung.

I. Darstellung von Rohsilber.

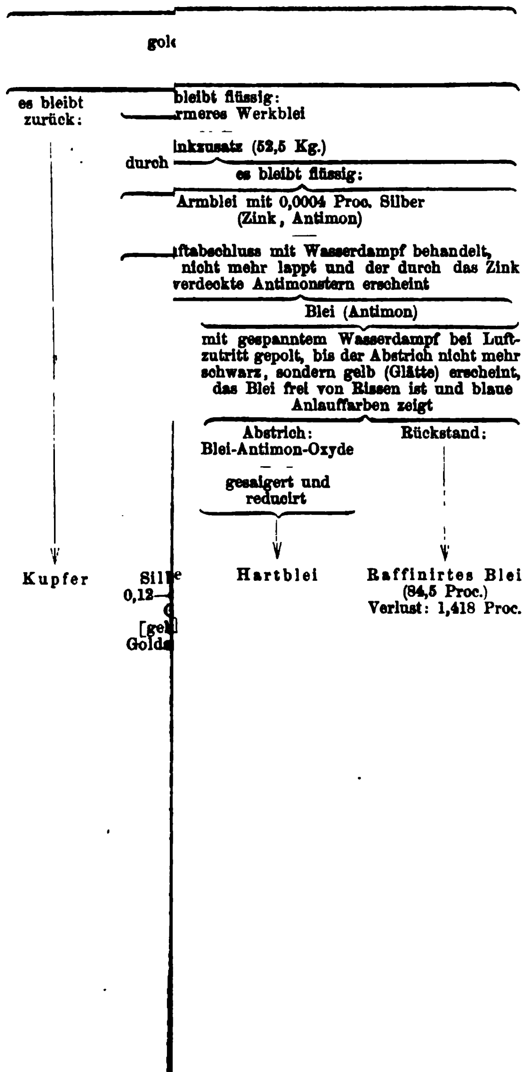
- **A. Auf trockenem Wege.**
  - Durch Verbleiung, vorzugsweise aus Bleierz (Deutschland) . . Werkblei. Dieses wird
    - wenn reich: direct . . . . abgetrieben
    - wenn arm: entweder α) pattinsonirt oder β) mit Zink entsilbert und dann abgetrieben
- **B. Auf nassem Wege.**
  - a) Durch Amalgamation namentlich aus Erzen (Amerika) . .
    - nach unmittelbarer Reduction des Silbers aus dem Erz . .
      - durch α) Quecksilber: Mühlen-Amalgamation;
      - durch β) Eisen und Quecksilber: Pfannen-Amalgamation;
    - nach Chlorirung des Silbers . .
      - γ) auf trockenem Wege u. nach Reduction durch Eisen oder Kupfer: deutsche Amalgamation;
      - δ) auf nassem Wege und nach Reduction durch Quecksilber: amerikanische Amalgamation.
  - b) Durch Auflösung und Fällung, aus kupferhaltigem Silber (Mansfeld) und aus Kiesabbränden (England) . . . .
    - α) nach Röstung mit Kochsalz und Extraction mittelst Kochsalzlösung: . . . . Augustin's Verfahren;
    - β) nach Röstung mit Kochsalz und Extraction mit Natriumhyposulfitlösung: . . . . Patera's Verfahren;
    - γ) nach Röstung für sich und Extraction mit Wasser: Ziervogel's Verfahren;
  - c) Durch Auslaugen mit Schwefelsäure (Deutschland) . . . .
    - von α) Kupferstein . / von β) Schwarzkupfer . . . . Schwefelsäurelaugerei.

II. Darstellung von Feinsilber.

Durch oxydirendes Schmelzen des Rohsilbers.

Ofen (deutscher Ofen) oder sie sind beweglich (englischer Ofen), so dass gleich nach Beendigung des Processes mit Ausnützung der Ofenwärme ein neuer, frischbeschickter Heerd (Test) eingesetzt werden kann. Das Feinen folgt dann unmittelbar auf das Abtreiben entweder im Treibofen selbst, oder im Flammofen, oder in Tiegeln. Die Production ist im englischen Ofen eine geringere als im deutschen und erfordert reineres Blei. Die Bleiglätte wird verkauft oder mit Kohle reducirt (s. Bleigewinnung).

α) Das Pattinsoniren wird entweder durch Handarbeit in einer Reihe terrassenförmig nebeneinander geordneter guss- oder schmiedeeiserner Kessel vorgenommen, aus denen man die gebildeten Krystalle mittelst eines siebartigen Löffels heraushebt und in benachbarte füllt, um sie hier systematisch weiter zu entarmen. Wird mit gespanntem Wasserdampf (3 — $3^1/_2$ Atmosphären) gerührt, so gewinnt man reineres Blei und spart zugleich an Blei (geringere Oxydation), an Zeit und Arbeit. Oder man arbeitet mechanisch (um die Hälfte billiger) mit einem mit Wasserkühlung versehenen und durch Dampf getriebenen Rührwerk. Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, sonst entstehen keine Krystalle, nicht zu niedrig, sonst schliessen die zuletzt entstandenen zu viel Silber ein. Je reiner das Werkblei ist, um so besser ist die Ausbeute. Man schöpft in der Regel bei jeder Operation für reicheres Blei zwei Drittel (Drittelsystem), für ärmeres sieben Achtel (Achtelsystem) des Kesselinhaltes an Krystallen aus. — β) Beim Entsilbern mit Zink nimmt das letztere zuerst alles Gold und alles Kupfer auf. Dies benutzt man zu einer Trennung derselben vom Silber, indem man anfangs nur eine kleine Menge Zink, 0,16 Proc., zusetzt. Der dadurch gewonnene „Kupferschaum" enthält: 89,46 Blei, 5,78 Zink, 4,52 Kupfer, 0,243 Silber, Spuren von Gold (Rammelsberg). Wie beim Pattinsoniren concentrirt man dann das Silber im Zinkschaum systematisch. Eisen wird wie das überschüssige Zink vom Armblei aufgenommen und nachher wie dieses durch überhitzten Wasserdampf daraus entfernt. Antimon lässt sich vollständig nur durch Polen aus dem entsilberten Blei beseitigen, Wismuth nur durch theilweises Abtreiben. Das silberhaltige Product wird unter Zusatz der Zwischenproducte (Eintränken) abgetrieben. Schattenseiten des Verfahrens sind ein, wenn auch nur kleiner, Zinkverlust (aus dem reichen Zinkschaum), s. Einlage.



gol
es bleibt zurück:
bleibt flüssig:
rmeres Werkblei
inkzusatz (52,5 Kg.)
durch
es bleibt flüssig:
Armblei mit 0,0004 Proc. Silber (Zink, Antimon)
iftabschluss mit Wasserdampf behandelt,
nicht mehr lappt und der durch das Zink
verdeckte Antimonstern erscheint
Blei (Antimon)
mit gespanntem Wasserdampf bei Luftzutritt gepolt, bis der Abstrich nicht mehr schwarz, sondern gelb (Glätte) erscheint, das Blei frei von Rissen ist und blaue Anlauffarben zeigt
Abstrich: Blei-Antimon-Oxyde
Rückstand:
gesaigert und reducirt
Kupfer
Sil
0,12
[ge
Gold
Hartblei
Raffinirtes Blei (84,5 Proc.)
Verlust: 1,418 Proc.

Das Feinen des Blicksilbers geschieht meistens im Flammofen, selten unter der Muffel oder vor dem Gebläse in Testen oder in Tiegeln, in diesem Falle rasch, zur möglichsten Vermeidung von Verflüchtigung des Silbers.

B) *Verfahren auf nassem Wege.* a) Amalgamation. α) Bei der Mühlen- oder Arrastraamalgamation werden die Erze mit Quecksilber und Wasser vermahlen, und das Amalgam so lange zur Behandlung neuer Mengen Erz verwandt, bis der Gehalt desselben an Gold und Silber höchstens 20 Proc. beträgt. Der feste silberreiche Theil des Amalgams wird zunächst von dem flüssigen silberarmen, welchen man später immer wieder zum Amalgamiren verwendet, durch Pressen in ledernen oder Zwillich-Beuteln (mit der Hand, hydraulisch oder mittelst Centrifuge) getrennt und darauf das Silber vollständig vom Quecksilber durch Destillation (Ausglühen) befreit. Dies Verfahren nimmt man (selten noch) in Glockenöfen vor:

Ueber einen mit eisernen Tellern oder Schalen, auf die das Amalgam gelegt wird, besetzten Dorn ist eine eiserne, mehr hohe als breite Glocke gestülpt, welche von aussen durch eine sie umgebende Feuerung erhitzt wird. Die Glocke ist unten durch Wasser abgesperrt. In dieses gelangt der Quecksilberdampf bei der Destillation und wird dort verdichtet. — Meistens wird die Destillation jetzt in gusseisernen Röhren oder Retorten (ähnlich denen bei der Leuchtgasgewinnung) vollzogen, die Quecksilberdämpfe gelangen in ein System von mit Wasser gekühlten Röhren. (Ungarn, Mexico, Nevada).

Bei der Pfannenamalgamation (Washoeprocess) unterstützen Eisen und eingeführter Dampf die Zerlegung durch das Quecksilber. Ist das Erz sehr unrein (Bleiglanz, Blende, Schwefelkies), so wird durch Kupferchlorid, welches man aus zugesetztem Kupfervitriol und Kochsalz bildet ($2NaCl + SO_2.O_2Cu = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$) und welches durch das vorhandene Eisen zu Chlorür reducirt wird, das Silbersulfid (wie bei dem europäischen und amerikanischen Verfahren s. d.) in Chlorid übergeführt, und dann von dem Eisen beziehungsw. von dem durch dieses ausgeschiedenen Kupfer reducirt. Das Eisen reducirt auch das gebildete Quecksilberchlorür und erniedrigt dadurch den Quecksilberverlust:

Das Erz wird gemahlen und unter Zuleitung von Wasserdampf, erforderlichenfalls unter Zusatz von Chemikalien, in mit Rührwerk versehenen Pfannen bewegt (Mexico, Chile). Mitunter geht der

Amalgamation auch ein Röstproces voran (Idaho, Vereinigte Staaten). — Die Verarbeitung des Amalgams gleicht der bei der Mühlenamalgamation.

Bei der europäischen Fässeramalgamation wird ein grosser Theil der im Erz enthaltenen Schwefelverbindungen (z. B. Kupfer-, Eisensulfid) in Sulfate verwandelt. Diese bilden dann mit dem zugesetzten Kochsalz Chloride. Die noch unzersetzten Schwefelverbindungen sowie neuentstandene Oxyde werden durch Salzsäure und freies Chlor unter Bildung von Schwefelchlorid, welches sich verflüchtigt, in Chlorverbindungen übergeführt. Die Salzsäure entsteht durch Einwirkung der beim Rösten gebildeten und freiwerdenden Schwefelsäure auf Kochsalz. Das gleichzeitig entstehende Schwefligsäureanhydrid entbindet aus einem Theile der Salzsäure Chlor. Die flüchtigen Chloride (von Antimon, Arsen, Wismuth, Zink) entweichen. Lösliche Salze (z. B. Kupfersalze), deren Metalle bei der Zersetzung mit zerlegt und dann mit amalgamirt werden würden, extrahirt man vorher mit Wasser:

Die Erze werden fein zerkleinert (gesiebt), darauf im Flammofen (häufig mechanisch) mit rotirendem cylindrischen Heerd (Colorado), auch wohl in Schachtöfen, in denen man das Gemisch herabfallen lässt (Vereinigte Staaten), geröstet. Der Process wird dadurch controlirt, dass man in Proben zunächst den Gesammtsilbergehalt, darauf die von Natriumhyposulfit in Lösung gebrachte Menge bestimmt. Das Röstgut wird gemahlen, darauf zur Reduction des Silbers (Anquicken) in rotirenden eichenen Fässern mit 10 Proc. Stabeisen und 30 Proc. Wasser so lange (10—12 mal in der Minute) rotiren lassen, bis der Quickbrei eine honigartige Beschaffenheit besitzt (nach etwa 2 Stunden). Zur Verquickung des Silbers lässt man nun ungef. 30 Proc. Quecksilber sich 18—20 Stunden lang mit dem Quickbrei (20—22 mal in der Min.) bewegen. Dann ist alles Silber aufgenommen. Das Amalgam wird darauf wie bei den anderen Verfahren (durch Verwaschen, Pressen, Ausglühen) zerlegt. Die Natriumsulfat enthaltenden Laugen versiedet man auf Glaubersalz.

Kupfersteine und Speisen werden zu möglichster Entfernung von Arsen und Antimon, und um die Reduction und den Eintritt von Kupfer in das Amalgam zu verhüten vor dem Rösten mit Kochsalz für sich todtgeröstet.

Die Reactionen bei der amerikanischen Haufenamalgamation sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Die beiden Hauptansichten finden ihren Ausdruck in den Gleichungen: a) (Sonnenschmidt, Karsten, Boussingault): 1) $SO_2.O_2Cu + 2NaCl = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$. 2) $2CuCl_2 + Ag_2S$

$= 2AgCl + Cu_2Cl_2S$. 3) $Cu_2Cl_2 + Ag_2S = 2AgCl + Cu_2S$. 4) $2AgCl + Hg_x = Hg_{x-1}Ag_2 + HgCl_2$. — b) (Bowring): 1) $SO_2.O_2Cu + 2NaCl = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$. 2) $2CuCl_2 + Hg = Cu_2Cl_2 + HgCl_2$. 3) $Cu_2Cl_2 + O = Cu_2Cl_2O$. 4) $3Cu_2Cl_2O + Ag_2S + H_2O = 2Ag + 3Cu_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$. Neuerdings wird bezweifelt, dass Kochsalz und Kupfervitriol (Magistral) zur Bildung von Kupferchlorid oder Kupferoxydchlorid überhaupt erforderlich seien:

Das Erz wird gemahlen; enthält es das Silber nicht an Schwefel, sondern an Antimon oder Arsen gebunden, so bedarf es zur Entfernung der letzteren der Röstung. Der mit Wasser angemachte Erzschlamm wird auf grossen gepflasterten Höfen zu runden Haufen (Torta) von 26—30 Cm. Höhe, 16 M. Durchmesser aufgeschüttet und zur Unterstützung der Reactionen von Menschen oder Maulthieren durchgeknetet, getreten oder geschaufelt; nach ein bis zwei Tagen mit Kochsalz und Kupfervitriol (Magistral) in gleicher Weise von neuem durchgearbeitet, darauf mit 6—7 Th. Quecksilber auf 1 Th. Silber überspritzt und dann ein um den andern Tag täglich 6 Stunden lang wie früher durchgeknetet, bis eine Probe des Amalgams durch ihre Farbe und sonstige Beschaffenheit die Vollendung (nach im ganzen 18—20 Tagen) anzeigt. — Die „Torta" wird in Bottichen verwaschen, das dabei gewonnene Amalgam wie bei den anderen Verfahren concentrirt und im Glockenofen ausgeglüht. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proc., der Quecksilberverlust 3—5 Proc.

b) Auflösung und Fällung. α) Beim Augustinschen Process ist die Gegenwart von fremden Bestandtheilen, namentlich von Antimon, Arsen, Blei, Kupfer, Zink, weil sie die Verflüchtigung des Silbers beim chlorirenden Rösten unterstützen, zum Theil mit in Lösung gehen (Antimon, Arsen, Blei) und nachher mit, beziehungsw. vor dem Silber wieder ausfallen, schädlich. Um Arsen und Antimon zu beseitigen, werden daher die Erze oder Rohproducte erforderlichenfalls vor dem Rösten mit Kochsalz für sich geröstet. — Man verwendet die Kochsalzlösung besser kalt (12—19° C.) als warm (62—70° C.), weil das Silber ebenso vollständig, die fremden Bestandtheile aber weniger gelöst werden. Die Erschöpfung des Laugematerials wird daran erkannt, dass ein blankes Kupferblech in der letzten Lauge nicht mehr bläulich beschlägt:

Die chlorirende Röstung wird in zweietagigen Flammöfen, wie bei dem europäischen Amalgamationsprocess, das Auslaugen systematisch in Gefässen mit eingelegten Siebböden, die mit Leinwand zur Filtration der Lauge überspannt sind, vorgenommen. Die Fällung des Cementsilbers geschieht durch Kupfergranalien in den Laugengefässen ähnlichen Bottichen. Das Silber wird verwaschen

und eingeschmolzen. — Aus den entsilberten Laugen fällt man das Cementkupfer durch Eisen und verwendet es zur Fällung des Silbers bei der nächsten Operation.

Die Verarbeitung der Kiesabbrände s. S. 253.

Beim Ziervogel'schen Verfahren entsteht durch die Röstung zunächst Eisensulfat, welches bei höherer Temperatur in Oxyd und Schwefelsäure zerlegt wird. Die Schwefelsäure wirkt sulfatbildend auf das Kupfersulfid. Bei gesteigerter Temperatur wird auch dieses zerlegt, und reagirt dann durch seine Schwefelsäure in gleicher Weise auf das Silbersulfid. Daher ist ein erheblicher Gehalt an Kupfersulfid Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Verfahrens; ein solcher an Eisensulfid genügt nicht, weil das daraus entstehende Sulfat zu früh für die Silbersulfatbildung zersetzt werden würde. Doch ist auch er, um Kupfersulfat zu erzeugen, erforderlich. — Der Umstand, dass möglichst genau gerade soweit geröstet werden muss, dass alles Eisen- und alles Kupfersulfat zersetzt, alles Silbersulfat noch unzersetzt ist, bedingt die Schwierigkeit der Ausführung. Man beaufsichtigt dieselbe durch Laugeproben. Ist eine solche nur noch schwach blau (von Kupfersulfat) gefärbt und giebt sie mit Kochsalzlösung einen starken Niederschlag (AgCl), so ist der Process vollendet. — Es gelingt 92 Proc. Silber auslaugbar zu machen:

Der granulirte Kupferstein wird gemahlen, darauf in mehrheerdigen Flammöfen, neuerdings mit Gasfeuerung, geröstet. In der I. Vorröstungsperiode ($1^1/_2$ Stunde) bei weniger als 300° C. werden namentlich Eisen- und Zinkvitriol gebildet; in der II. Oxydationsperiode (1 Stunde) bei 300—400° C. wird das Eisen- und Zinksulfat vollständig zerlegt und hauptsächlich Kupfer-, noch wenig Silbersulfat gebildet; in der III. Gaar- oder Todtröstungsperiode (3 Stunden) wird bei 750—770° C. alles Silber in Sulfat verwandelt, alle Kupfer- und Eisenverbindungen gehen in Oxyde über. — Zum Auslaugen verwendet man die mit 0,095 Proc. Schwefelsäure versetzte kupferhaltige Lauge von der Silberfällung. Die Säure erleichtert die Lösung des Silbersulfates und verhindert die Bildung basischer Salze. Das Silber wird, wie beim Augustin'schen Verfahren, gefällt, gewaschen, hydraulisch zu Kuchen gepresst, diese werden getrocknet und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Den Laugenrückstand (namentlich Kupferoxyd) reducirt und raffinirt man im Flammofen. — Die Lauge wird ein Jahr lang zum Auslaugen benützt, dann fällt man das Kupfer aus ihr durch Eisen. — 1872 wurden im Mansfel'dschen aus 23650000 T. Schiefer (mit $2^1/_2$ Proc. Kupfer, welches 0,53 Proc. Silber enthielt) 5500 T. Gaarkupfer und 23 T. Silber gewonnen.

c) Schwefelsäurelaugerei. *α*) Beim Kochen des

Kupfersteins mit Schwefelsäure von 49—50° B. bleiben im Rückstande: Silber (1,94 Proc.), Gold, Kupfer (5—11 Proc.), Bleisulfat (41 Proc. Blei), Antimonsäurehydrat; gehen in Lösung: die Sulfate von Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen; um so mehr vom Kupfersulfat, aber auch um so mehr vom Silber, je concentrirter die Säure ist. Man gewinnt das in der Lauge noch enthaltene Silber dadurch, dass man dieselbe über Kupfergranalien filtrirt.

Der todtgeröstete und feingemahlene Stein wird mit Kammersäure eine halbe Stunde lang gekocht (durch Einleiten von Wasserdampf), die Lauge (32° B.) abgelassen, geklärt und der Kupfervitriol langsam (9 Tage lang) krystallisiren gelassen. Zur Reinigung und um den von den Krystallen noch eingeschlossenen Schlamm zu gewinnen, krystallisirt man dieselben noch einmal um. Der Silberschlamm wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann durch ein Zwillichfilter filtrirt, getrocknet und mit Bleierz verschmolzen. Der Verlust an Gold beträgt 3,10 Proc., der an Silber 0,70 Proc., der an Kupfer 0,90 Proc.

β) Bei der Behandlung des Schwarzkupfers mit Schwefelsäure bilden Silber (Hauptmenge), Gold, Blei- und Antimonsulfat, Arsen und Antimon, etwaigenfalls noch etwas Kupfer den Schlamm. Kupfer (Hauptmenge), Eisen und Nickel gehen als Sulfalte in Lösung.

Das verblasene und granulirte Schwarzkupfer wird in mit Blei ausgelegten und mit doppelten Böden versehenen Gefässen in der Weise extrahirt, dass Luft und Säure abwechselnd das Metall berühren. Die Lösung fliesst durch ein System langer Rinnen, in denen sich der Schlamm absetzt. Sie wird wie die beim Extrahiren des Kupfersteins erhaltene weiter verarbeitet. Den Schlamm: $2^1/_2$—3 Proc. Silber, 0,005—0,01 Proc. Gold, 7,15 Proc. Kupfer, 34,46 Proc. Blei, 14,33 Proc. Antimon, 3,15 Proc. Arsen, 16,61 Proc. Schwefelsäure (mit den Metallen verbunden) verschmilzt man mit Glätte auf Reichblei und treibt dieses ab (frischen). Ausbeute 357,29 Proc. (vom Kupfer) Vitriol.

Chemische Aufsicht. (Silberproben.) Dieselben werden wie die Verhüttung a) auf trockenem oder b) auf nassem Wege vorgenommen. a) *Auf trockenem Wege* (Kupellation) [für jede Art silberhaltiger Verbindungen verwendbar]: Aus dem Erz oder silberhaltigen Producte wird mittelst Borax und Blei (je weniger Silber, um so mehr Blei) ein alles Silber enthaltender Bleiregulus in einem Näpfchen aus feuerfestem Thon erschmolzen, den Regulus treibt man darauf in einer Capelle (Näpfchen aus einer Masse von $^3/_4$ ausgelaugter Holzasche, $^1/_4$ gebrannten Knochen), die in eine Muffel eingesetzt ist, ab. Die Oxyde des Bleies und aller fremden Metalle saugt die Capellenmasse ein, ein Silberkörnchen bleibt zurück. Es wird gewogen. Man nimmt stets zwei Proben, die annähernd

übereinstimmen müssen. b) *Auf nassem Wege* (Gay-Lussac). [Nur für reine und reiche Producte (Blick- und Brand-Silber) mit annähernd bekanntem, durch die Vorprobe ungefähr ermittelten Gehalte geeignet, aber genauer als die Kupellation (bis auf $^1/_{20000}$).] Die zu untersuchende Probe wird in chemisch reiner concentrirter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst und mit Kochsalzlösung titrirt. Durch längeres Schütteln setzt sich das Silberchlorid bequem ab. — Nach Volhard versetzt man die zu untersuchende saure Lösung mit etwas Ferrisulfat und titrirt sie darauf mit Ammonrhodanid. Erst nachdem alles Silber als Silberrhodanid gefällt ist, bildet sich (als Indicator der Vollendung des Processes) das rothe Ferrirhodanid.

12) Gold.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Gold. Dasselbe wird wegen seiner schönen Farbe, seines hohen Glanzes (Politurfähigkeit), seiner Widerstandsfähigkeit gegen fast alle chemischen Einflüsse und seiner Leichtverarbeitbarkeit wie das Silber verwandt zur Herstellung von Münzen, von Schmuck, von Geräth; zum Ueberziehen weniger edler Metalle (vergolden); zum Bemalen von Glas und Porzellan u. A. — Von Goldpräparaten benutzt man Goldpurpur*) zum Rothfärben von Glasflüssen, Goldsalz $AuCl_3, NaCl, H_2O$ oder $2\,AuCl_3, KCl, 5\,H_2O$ in der Photographie.

Gold ist nächst dem Platin das geschmeidigste Metall. Eine $\frac{1}{132000000}$ Mm. dicke Vergoldung erscheint unter dem Mikroskop noch nicht zerrissen. — Da es so weich und biegsam ist, dass es für sich allein verarbeitet rasch abgenutzt werden würde, legirt man es mit Silber, Kupfer, oder mit beiden gleichzeitig. Das Gold wird dadurch nicht nur härter, sondern auch klingender (s. Legirungen). Alle anderen Metalle beeinträchtigen namentlich die Dehnbarkeit des Goldes. Im Betreff der schädlichen Beeinflussung folgen aufeinander: Silber (am wenigsten schädlich), Kupfer, Platin, Zinn, Nickel, Zink, Arsen (am schädlichsten).

Nebenproducte. Häufig Silber, Kupfervitriol (Schwefligsäureanhydrid). **Statistik.** Die Goldproduction betrug 1873 834 Mill. M. Davon lieferte Australien mehr als ein Drittel, Californien ein Sechstel, Mexico ein Zehntel, ebensoviel Russland. Asien, Britisch Columbien, Neuseeland und das übrige Europa etwa je ein Dreissigstel. Preussen ge-

*) Aus Gold, Zinn und Sauerstoff bestehend; genauere Zusammensetzung nicht bekannt.

wann 305,9 Kg. (829774 M.) grösstentheils aus goldhaltigem Silber. — In England wurden 1869 zum Bemalen von Glas und Porzellan für 1 Mill. M. Gold verbraucht. Werthverhältniss des Goldes zum Silber s. S. 229.

Rohstoff. 1) Gediegenes Gold (vorwiegend) mit 65—95 Proc. Gold, mit Silber und kleinen Mengen von Eisen, Kupfer, Quecksilber, Platin, Palladium, Iridium legirt. Dasselbe findet sich entweder auf der ursprünglichen Lagerstätte (Berggold) mehr in Gängen (mit Quarz, Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen), als auf Lagern; oder secundär (Seifen-, Waschgold) mit Quarz, Thon, Glimmer, Titan-, Magnet-, Chromeisenstein, Granat, Spinell, Platin u. A. in Gestalt von Staub, Körnern und Blättchen. Hauptfundorte von gediegenem Gold sind: Australien (Victoria, Neuseeland), Californien, Mexico, Südamerika (Brasilien, Peru, Chile), Westafrika, Capland, Ural, in geringerem Umfange Siebenbürgen und Ungarn. 2) Vererzt (in weit geringerem Umfange) kommt das Gold meistens mit Tellur als Schrifterz: $AuAgTe_2$ (selten) und Blättertellur (selten), ferner mit Antimon, Arsen, Schwefel, in kiesigen Erzen (Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz u. A.) vor. Die Erze des Rammelsbergs enthalten $\frac{1}{7300000}$, die von Freiberg 0,00003 bis 0,0015 Proc. Gold.

Rheinsand ist noch waschfähig bei einem Gehalte von 0,00000012 Proc. Gold. In einem Cbm. Rheinsand sind durchschnittlich 0,02 bis 1,5 Gr. Gold enthalten. — 50 T. Golderz in Salzburg und Tyrol enthalten für 948 M. Gold, am Monte Rosa für 1600—68008 M., am Ural für 60000 M., in Californien für 600000—780000 M. (Cotta).

Fabrikation. Uebersicht. Da das meiste Gold silberhaltig (wie das meiste Silber goldhaltig) ist, und beide Metalle einander bei allen Trennungsverfahren von anderen Stoffen begleiten, so zerfällt die Goldgewinnung in der Regel in I. die Gewinnung einer Gold-Silberlegirung, II. die Scheidung des Silbers vom Gold.

I. *Gewinnung von (meistens) silberhaltigem Gold.* Die Gewinnung aus A) gediegenem Gold (am ausgedehntesten), namentlich aus Goldsand, besteht entweder a) (für reichen Rohstoff) in einem rein mechanischen Schlämmen (Verwaschen), oder b) (für ärmeren) im Ausziehen des Goldes durch Quecksilber (wie beim Silber, s. S. 231 Amalgamation), oder c) in einer Verknüpfung beider Verfahren, oder d) (selten und nur für sehr armen Rohstoff ausgeführt) in der Lösung des Goldes

durch salzsäurefreies Chlor (Plattner), nachdem vorher Schwefel, Arsen u. s. w. fortgeröstet sind und darauf folgender Fällung des Goldes aus der Lösung durch Eisenvitriol oder Schwefelwasserstoff. — Das Metall wird jedesmal nach seiner Abscheidung von den es begleitenden Verunreinigungen durch einen Schmelzprocess mit Borax und Salpeter befreit. [Der Vorschlag, das Gold aus Goldsand durch Verschmelzen mit Roheisen in diesem aufzunehmen und das Eisen dann durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung zu bringen, hat noch keine Aufnahme gefunden.]

Der Waschprocess ist einfach und billig, aber mit Verlusten bis zu mehr als der Hälfte verknüpft. Diese sind um so grösser, je reicher der Rohstoff, je weniger gleichgross und je weniger rund die Körner sind. — Bei der Amalgamation wird verhältnissmässig wenig (nur reines) Gold gelöst. Unreines, legirtes (Freigold) sinkt im Quecksilber, an dem es haftet, unter, während die fremden es begleitenden Stoffe (Quarz u. s. w.) auf der Oberfläche bleiben. Ein Zusatz von Natriumamalgam erhöht die Wirksamkeit des Quecksilbers, indem das Natrium Oxydation und Sulfurirung des Quecksilbers und dadurch Bildung von sog. „zerschlagenen" Quecksilber verhindert, nach Würtz auch die Affinität des Quecksilbers zum Golde steigert. Das Verfahren setzt voraus, dass das Gold frei von anderen leicht amalgamirbaren Metallen (Blei, Wismuth, Antimon) sei, liefert dann aber eine achtmal so grosse Ausbeute als der Waschprocess. Der Quecksilberverlust beträgt 0,1 Proc.

B) Die Gewinnung aus vererztem Golde (namentlich aus den Kiesen) geschieht selten durch Amalgamation [nach in der Regel vorangegangener Röstung], meistens durch 1) Rösten der Erze (zur Beseitigung der verflüchtigbaren Bestandtheile) und 2) Verbleiung des Röstgutes (wie beim Silber). Erforderlichenfalls wird auch das Gold vorher in einen vorwiegend aus Schwefeleisen bestehenden Stein concentrirt (s. S. 234). Die Verbleiung vollzieht man durch Eintränken oder Verschmelzen mit bleiischen Erzen oder Hüttenproducten, die Entgoldung des goldhaltigen Bleies wie die Entsilberung des silberhaltigen (s. S. 230), nämlich für reiches Blei durch Abtreiben, für armes durch vorangehende Ansammlung in Zink, welches zunächst das Gold, erst dann das Silber aufnimmt. — Goldhaltiges Kupfer wird jetzt in der Regel wie silberhaltiges Kupfer durch Behandlung mit verdünnter, heisser Schwefelsäure (Schwefelsäurelaugerei) zu gute gemacht.

II. Die *Scheidung des Silbers vom Golde* geschieht A) fast ausschliesslich auf nassem, selten B) auf trockenem Wege. Nur auf ersterem erreicht man eine vollständige Trennung.

A) Auf nassem Wege. Nachdem alle unedelen Metalle entfernt sind und das Gold erforderlichenfalls in nicht zu wenig Silber vertheilt ist (es würde sonst geringe Mengen Silber umkrusten und dem Lösungsmittel unzugänglich machen), wird die Legirung entweder mit Salpetersäure (Quartation), oder mit Schwefelsäure wiederholt behandelt (Affination). In beiden Fällen geht das Silber in Lösung, im letzeren unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid: $Au_nAg_2 + 2SO_2(OH)_2 = Au_n + SO_2(OAg)_2 + SO_2 + 2H_2O$. Das Gold bleibt zurück. [Die Quartation setzt ein bestimmtes Mengenverhältniss von Gold und Silber, in der Regel auf ein Theil Gold drei, mindestens ein und drei Viertel Theile Silber voraus, daher der Name „durch die Quart", und ist theurer als die Affination. Sie wird daher nur noch selten (England, Philadelphia) benutzt. Die Affination ist einfacher, billiger und mit jeder reinen Goldsilberlegirung ausführbar. Sie wird daher allgemein angewandt.] Das zurückbleibende Gold enthält bis zu 4 Proc. Silber, mehr oder weniger Platin und Spuren von Blei, Wismuth, Tellur, Arsen, Antimon, Palladium u. A. Zur Entfernung des Silbers, welches die Schwefelsäure nicht mehr beseitigen kann, schmilzt man es mit Mononatriumsulfat, zur Beseitigung des Platins mit Salpeter (dabei wird auch etwas Gold gelöst) um. Die unedlen Metalle (auch das Silber lässt sich so trennen) entfernt man dadurch, dass man kurze Zeit lang trockenes Chlorgas in das geschmolzene und mit Borax bedeckte Gold leitet. Blei, Arsen, Antimon, Wismuth u. s. w. werden als Chloride verflüchtigt, etwa vorhandenes Silber wird verschlackt. Palladium entfernt man durch Salpetersäure. Aus der bei der Quartation bleibenden Silbernitratlösung wird die Salpetersäure abdestillirt und zum Lösen neuer Mengen verwandt, das Silber wird durch Kochsalz als Chlorid gefällt, dies durch Zink reducirt, das Silber eingeschmolzen und zur Herstellung neuer für die Quartation bestimmten Silber-Goldlegirungen verwandt. Aus der beim Affiniren abfallenden Silbersulfatlösung fällt man in der Regel das Silber durch Kupfer, aus der dabei entstandenen (sehr sauren) Kupfervitriollauge wird durch Eindampfen und Krystallisation möglichst viel Vitriol gewonnen, die Endlauge dann soweit concentrirt, dass man sie wieder zum Affiniren neuer Mengen von Metall benutzen kann. Das Schwefligsäureanhydrid kann zur

Schwefelsäurefabrikation verwandt werden. Auch Eisenvitriol (Gutzkow) und Eisen (Röszler) sind (vereinzelt) an Stelle des theuren Kupfers zur Fällung des Silbers benutzt worden.

B) Die Scheidung auf trockenem Wege geschah entweder a) mittelst des Verfahrens „durch Guss und Fluss“, b) durch Cementation. a) Durch Guss und Fluss. Gold und Silber verhalten sich in ihren Affinitäten zu Schwefel einerseits, zu Antimon andererseits gerade entgegengesetzt. Gold besitzt grosse Affinität zum Antimon, geringe zum Schwefel, umgekehrt hat Silber geringe zum Antimon, grosse zum Schwefel. Schmilzt man daher eine Gold-Silberlegirung mit Antimonsulfür zusammen, so bildet sich ein Regulus von Antimongold, darüber ein sog. Plagma von Silbersulfid, überschüssigem Antimonsulfür und etwas Antimongold. Weil die Trennung keine vollständige ist, muss der Process mehrmals wiederholt werden. Das Antimon wird durch ein oxydirendes Schmelzen, bei dem es sich als Oxyd verflüchtigt, leicht vom Gold getrennt. b) Cementation. Durch ein chlorirendes Schmelzen (mit einem Theil Kochsalz, einem Theil Eisenvitriol und vier Theilen Ziegelmehl) wurde das Silber chlorirt, das Chlorsilber geschmolzen, von dem Cementirpulver eingesogen und so grösstentheils vom Golde getrennt.

Früher concentrirte man das Gold auch für die Quartation in einer daran sehr armen Silberlegirung durch den sog. Pfannenschmied'schen Process: Die Legirung wurde mit Schwefel zusammengeschmolzen, damit sich das Silber mit diesem vereinige und so vom Golde trenne. Um nun wieder etwas Silber, in dem sich das Gold ansammeln könne, zu reduciren, fügte man eine dem entsprechende Menge Bleiglätte hinzu ($3Ag_2S + 2PbO = 2PbS + SO_2 + 6Ag$). Auch dieser Process musste fractionirt ausgeführt werden.

Ausführung. Bei der I. *Gewinnung von silberhaltigem Golde* geschieht das Verwaschen des Goldsandes in Kürbisschalen, Trögen, Gräben, in mit Sieben versehenen und zum Schaukeln eingerichteten Kasten (Wiegen), in Aufbereitungsmaschinen u. A. Die Ausführung der Amalgamation bezhgw. der ihr vorangehenden Röstung gleicht der beim Silber beschriebenen, ist nur einfacher. Das in Kollermühlen, Poch-, Walzwerken u. s. w. zerkleinerte, erforderlichenfalls geröstete Erz wird mit Quecksilber in Fässern (Fässeramalgamation: Brasilien, Spanien, Sibirien) bewegt oder rascher und besser in Goldmühlen (Tyrol, Ungarn, Californien, Australien) damit zusammengerieben, das Amalgam (wie beim Silber) filtrirt, abgepresst und ausgeglüht. — Das Verschmelzen der stets gleichzeitig silberhaltigen Erze ist bei der Silbergewinnung beschrieben.

II. Zur *Goldscheidung* wird bei der Affination die Legirung granulirt und mit zwei bis zweieinhalb Theilen (theoretisch 0,9 Theilen) concentrirter Schwefelsäure in Kesseln aus Gusseisen oder Porzellan (dauerhafter und reinlicher), früher aus Platin, gekocht. Das Schmelzen des Goldes mit Borax, Salpeter u. s. w., (sowie des gefällten, gepressten und getrockneten Silbers) geschieht in der Regel in Graphit- oder Thontiegeln.

Chemische Aufsicht. Goldproben werden durch Nachahmung der Gewinnungsmethoden im Kleinen (Verwaschen, Verbleien, Scheiden, Chloriren) und durch Bestimmung des specifischen Gewichts ausgeführt.

13) Platin und die Platinmetalle.

(Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium).*)

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Platin (Platina ist im Spanischen das Diminutivum von Plata: Silber). Gehämmertes oder geschmolzenes Platin lässt sich bequem verarbeiten, zu dünnem Blech und feinstem Draht dehnen. Platin ist das dehnbarste Metall; man kann Draht von 0,0009 Mm. Durchmesser darstellen. Es ist ferner in der Weissgluth schweissbar (Wollaston), bei der höchsten erzielbaren Temperatur (2000° C.) giessbar (Deville und Debray), andererseits bei gewöhnlichen Wärmeverhältnissen strengflüssig und widersteht fast allen Agentien (ausser Chlor, Schwefel, Phosphor, schmelzenden Metallen, Kaliumhydroxyd, Salpeter). Das Platin vereinigt daher fast in sich die guten Eigenschaften des edelsten Metalles und des Porzellans, bezhgw. Glases. Es wird daher namentlich zu chemischen Apparaten (Drähten, Blechen, Tiegeln, Schalen, Retorten, Kesseln), auf, oder in denen stark angreifende Stoffe (z. B. Schwefelsäure) bei hoher Temperatur behandelt werden müssen, verwandt und ist dadurch für die Entwickelung der Chemie von grosser Bedeutung geworden. [Ein Kessel zur täglichen Concentration von 5 T. Schwefelsäure enthält für ungefähr 22000 M. Platin und kostet 32000 M.] Ein Gehalt von Iridium oder Rhodium (2—15 Proc.), der dem Platin häufig von seiner Verarbeitung noch anhaftet, erhöht die Widerstandsfähigkeit desselben. 20 Proc. Iridium oder 30 Proc. Rhodium machen es unangreifbar durch Königswasser, s. Legirungen. Das Rauh- und Brüchigwerden von Platingefässen rührt von der bei der Hellrothgluth leicht stattfindenden Bildung von Kohlenstoffplatin (aus der Feuerung) her. Dieselbe wird durch sorgfältiges Blankhalten der Gefässe erschwert. Die Verwendung des Platins zu Münzen (in Russland 1827—1845) hat wegen der Schwie-

*) Ausführlich von Dr. Julius Philipp in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

rigkeit einen constanten Münzwerth herzustellen und wegen der Schlechterkennbarkeit des Platins als Edelmetall wieder aufgegeben werden müssen.

Platinschwamm, durch Glühen von Platinsalmiak erhalten, und Platinschwarz oder Platinmohr, aus Platinlösungen durch Reduction mittelst organischer Stoffe gewonnen, werden wegen der Eigenschaft, Gase, namentlich atmosphärischen Sauerstoff auf ihrer Oberfläche zu verdichten und in Folge dessen starke Oxydationswirkungen hervorzubringen, das erstere (besonders früher) zu den Döbereiner'schen Feuerzeugen, das letztere zu Platin-Räucherapparaten benutzt. Der Vorschlag, platinhaltige Kohle zur Essigbereitung (Säuerung alkoholischer Flüssigkeiten) zu verwenden, hat trotz der Schnelligkeit und Vollständigkeit der Reaction keinen Eingang in die Praxis gefunden.*) — Sehr fein vertheiltes Platin wird zur Erzeugung des sog. Glanzplatins und der Lüsterfarben in der Porzellanmalerei verwandt, ferner zur Herstellung von Spiegeln an Stelle der Amalgamspiegel. Dieselben sind sehr haltbar, erfordern, da sie unmittelbar mit der Vorderfläche spiegeln, kein so fehlerfreies Glas und sind zugleich transparent. Um eine ein Quadratmeter grosse Glasfläche zu belegen, genügt eine Menge Platin im Werthe von 80 Pf. Neuerdings verwendet man dazu statt reinen Platins eine Mischung von diesem mit Gold. [Zur Herstellung der Spiegel wird das Platin als trockenes Platinchlorid, mit Lavendelöl angerieben, auf die Glasfläche oder das Porzellan aufgetragen und nach dem Verdunsten des Oeles mit einem Gemenge von Bleioxyd und Bleiborat (als Flussmitel) bei hoher Temperatur eingebrannt. Photographische Silberbilder lassen sich durch Behandlung mit Platinchloridlösung in Platinbilder überführen und dann in Porzellan (s. d.) einbrennen.]

Mit Platin plattirte Gefässe haben als Ersatz für echte, weil sie eine zu sorgfältige Behandlung erfordern, keinen Eingang gefunden. Man überzieht nur Wagschalen von chemischen Wagen, die Spitzen von Blitzableitern u. A. mit Platin (s. a. Platinlegirungen).

2) Palladium ist wohl als Ersatz des Silbers, dessen Farbe es theilt, ohne wie dieses durch Schwefelwasserstoff verändert zu werden, zur Herstellung graduirter Scalen an astronomischen Instrumenten, zum schützenden Ueberzug von versilberten Metallwaaren, als Zahnkitt an Stelle des Goldes, zu chirurgischen Instrumenten u. A. verwandt. [Halbfeuchte Leinwand oder Baumwollstreifen mit einer möglichst säurefreien, mässig concentrirten Lösung von Palladiumchlorür getränkt, werden (Röttger) durch Grubengas, Aethylen (also auch durch Leuchtgas) und Kohlenoxyd, langsamer durch

*) Platinirten Asbest benutzt man bei der Darstellung von Vitriolöl (s. d.) nach Cl. Winkler's Vorschrift.

Wasserstoff schwarz gefärbt und können daher als Erkennungsmittel dieser Gase dienen]. 3) Iridium wird ausser zur Legirung mit Platin (s. d.) zu Polenden in galvanischen Batterien, als Sesquioxyd zur Herstellung schöner schwarzer und (mit Zinkoxyd gemischt) grauer Porzellanfarben verwandt. 4) Osmium benutzt man zur Legirung mit Iridium, (s. Legirungen), Osmiumsäure zur Schwarzfärbung mikroskopischer Präparate, das Kaliumsalz derselben als Reagens auf stickstoffhaltige Bestandtheile des Trinkwassers. Für 5) Rhodium und 6) Ruthenium sind noch keine Verwendungen gefunden.

Statistik. Die jährliche Production an Platin beträgt ungefähr 2800 Kg. im Werthe von 900000 Mark. Davon liefert der westliche Abhang des Urals (Nischni-Tagilsk) $^5/_6$, von dem sechsten Sechstel Südamerika (Columbia, Brasilien, Peru) $^2/_3$, Borneo $^1/_3$. — Das Platin übertrifft an Werth das Silber um etwa das Fünffache und wird vom Gold um das Dreifache übertroffen.

Rohstoff. Gediegenes Platin, welches sich hauptsächlich als Platinerz, legirt mit den Platinmetallen (Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium) und mit Eisen, Kupfer (und Blei), gemengt mit Gold, Osmium-Iridium, Titan-, Chrom-, Magneteisenstein, Quarz, Serpentin u. A. meistens in Gestalt kleiner, stahlglänzender Körner, seltener grösserer Klumpen findet. Es bildet secundäre Ablagerungen im Sande der Flüsse oder im Schuttlande, namentlich am westlichen Abhange des Urals, ferner in Choco (Neugranada), Brasilien, Columbia, Peru, Carolina, Californien, Haiti, Borneo. — (Wenig) Platin ist in Gold- und Silbererzen enthalten.

Zusammensetzung des Platinerzes:

	vom Ural	von Columbia	von Choco	von Borneo	von Californien
Platin	86,50	84,30	86,16	71,87	57,75
Rhodium . . .	1,15	3,46	2,16	—	2,45
Iridium	—	1,46	1,09	7,92	3,10
Palladium . . .	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium-Iridium	1,14	—	1,91	8,43	27,65
Osmium . . .	—	1,03	0,97	0,48	0,81
Kupfer	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
Eisen	8,32	5,31	8,03	} 8,40	} 7,70
Kalk	—	0,12	—		
Quarz	—	0,60	—		

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation zerfällt in I. die Gewinnung von Rohplatin und II. die Darstellung von reinem Metall aus diesem. — I. *Zur Gewinnung von Rohplatin* wird das Platinerz (Platinsand) am Orte der Förderung zur

Anreicherung und zur Gewinnung vom etwa beigemengten Golde wie Goldsand verwaschen und häufig amalgamirt. Platin wird vom Quecksilber nicht aufgenommen. Aus dem Rückstande entfernt man mitunter noch Magneteisenstein durch Magnete. Das Rohplatin enthält bis zu 75 Proc. Platin, ausserdem (nach einer Analyse von Deville) etwa 4 Proc. Iridium, 0,3 Proc. Rhodium, 1,4 Proc. Palladium, 0,4 Proc. Gold, 4,1 Proc. Kupfer, 11,7 Proc. Eisen, 0,5 Proc. Osmirid, 1,4 Proc. Sand. Es geht, (etwa 600 M. für das Kg.), in den Handel. II. *Die Gewinnung des reinen Platins aus dem Rohplatin* (London, Paris, Hanau) geschieht noch fast allgemein nach dem ursprünglich von Wollaston angegebenen Verfahren. [Derselbe lehrte nach fünfundzwanzigjährigem mühevollen Experimentiren die die Verwendung erst ermöglichende Schweissbarkeit des Metalls.] Aus der Königswasserlösung wird das Platin als Platinsalmiak gefällt, der daraus durch Glühen gewonnene Platinschwamm zerrieben, mit Wasser zu einem Brei angemengt und dieser in Messingcylindern mit einem Stahlstempel zusammengepresst. Den so erhaltenen Kuchen erhitzt man erst schwach, dann möglichst hoch und schmiedet ihn glühend aus. An Stelle des Ausschmiedens wird (z. B. Heräus in Hanau) der gepresste Schwamm neuerdings (nach Deville und Debray) mitunter mit Knallgas (Leuchtgas und Sauerstoff) geschmolzen. Man verwendet dabei einen Ueberschuss von Sauerstoff, um den Eintritt von Kohlenstoff in das Platin, weil dasselbe dadurch brüchig wird (s. o.), zu verhindern und wählt Kalktiegel, weil Kalk die Verunreinigungen des Platins, namentlich Eisen und Sand verschlackt und ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. — Im Knallgasgebläse lassen sich auch Platin und Platin (ohne Anwendung von Gold) verlöthen.

Die von Deville und Debray angegebenen Verfahren, in weniger umständlicher Weise das Platinerz auf trockenem Wege zu verarbeiten, haben keinen dauernden Eingang gefunden, weil sie kein hinreichend reines Product lieferten.

Die eine Methode besteht darin, durch wiederholtes Schmelzen des Erzes mit Knallgas im Kalktiegel, häufig noch mit Kalkzuschlägen, die Verunreinigungen bis auf Iridium und Rhodium zu beseitigen (ein zur Reinigung alten Platins besonders brauchbares Verfahren). — Die andere beruht darauf, dass sich Blei mit Platin, aber nicht mit Osmium-Iridium legirt. Man verwendet Bleiglanz,

aus dem das vorhandene Eisen Blei abscheidet und nimmt den Process auf der Sohle eines Flammofens vor. Das Osmirid setzt sich am Grunde ab. Das Blei wird nachher durch Abtreiben vom Platin getrennt und dieses im Kalktiegel mit Knallgasgebläse raffinirt.

Die **Ausführung** des allgemein angewandten Verfahrens, so wie es in der Fabrik von Heräus in Hanau geübt wird, beschreibt Jul. Philipp*) in folgender Weise: Das rohe Erz wird mit einem Gemisch von 1 Theil Königswasser und 2 Theilen Wasser in Glasretorten unter 0,31 M. Wasserdruck gelöst (durch den erhöhten Druck wird nach Dullo die Lösung des Platins in Königswasser beschleunigt). Die Lösung wird eingedampft und die trockne Masse auf 125° C. erhitzt, bei welcher Temperatur das Palladium- und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden (aus der ursprünglichen Lösung des Platinerzes in Königswasser erhält man durch Salmiak stets einen rothen iridium- und eisenhaltenden Niederschlag). Aus der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abscheidet. Aus der nach der Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehspähne gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs neue in Königswasser gelöst; aus der Lösung erhält man durch Salmiak eine neue Menge Platin- und Iridiumsalmiak. Aus den Mutterlaugen, sowie aus den Rückständen vom Auflösen des Erzes in Königswasser, werden die das Platin begleitenden Metalle: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium gewonnen (s. u.). Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit überschüssigem Sauerstoff zusammengeschmolzen.

Die Mutterlaugen von der Platindarstellung werden eingedampft, wobei sich Iridiumsalmiak mit wenig Platin ausscheidet. Die concentrirte Lauge wird einige Zeit bei Seite gestellt, vom ausgeschiedenen Iridiumsalmiak getrennt, verdünnt und mit Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure digerirt, gewaschen und geglüht. Königswasser löst aus demselben Palladium und eine kleine Menge Gold auf, während unreines Rhodium zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und durch Salzsäure das Palladium ausgefällt. Der Rückstand vom Auflösen des Platins, der bei russischem Platin durchschnittlich gegen 8 Proc. beträgt, wird, um ihn mürbe zu machen, geglüht, gemahlen und geschlämmt, um den grössten Theil des Eisens, der Gangart u. s. w. zu entfernen. Der Staub, der jetzt noch 2—3 Proc. vom ursprünglichen Erz beträgt, wird mit gleichen Theilen eines Gemisches aus Borax und Salpeter geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Behandlung der zerriebenen Schmelze mit Salzsäure und Wasser bleiben vorzugsweise die Platinmetalle zurück. Dieselben werden mit der

*) In Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w.

doppelten Menge Zink im Graphittiegel legirt, die erhaltene Legirung wird zerstossen und gemahlen und durch Salzsäure vom Zink befreit. In Röhren aus hessischem Thon mit gläsernen Vorlagen wird die Masse durch Chlor aufgeschlossen. Man erhält auf diese Weise neben einer kleinen Menge Platin, Iridium- und Osmiumchlorid. Aus dem im Wasserstoffstrome geglühten Rückstande wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium ausgezogen.

Das in der grössten Fabrik von Johnsen, Matthey und Comp. in London ausgeführte Verfahren wird in obiger Abhandlung folgendermaassen geschildert: Die festen Rückstände vom Auflösen des Platins, welche Gangart, Osmium-Iridium, das nicht durch chemische Reagentien angegriffen wird, ferner angreifbares Osmium-Iridium und Körner einer Legirung von Platin, Iridium und Rhodium enthalten, werden mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen Aetznatron und Natriumsalpeter in einem schmiedeeisernen Tiegel mit dicken Wänden bei lebhafter Rothgluth geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, aus der Lösung, welche osmiumsaures Natrium enthält, wird das Osmium durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die ungelösten Oxyde werden in Königswasser gelöst und diese Lösung, welche Eisen, Kupfer, Blei, Iridium, Rhodium, Platin und Rhutenium enthält, wird ebenso wie die Mutterlaugen, welche bei der Ausfällung des Platinsalmiaks geblieben waren, abgedampft, um das Königswasser zu verjagen; der Rückstand wird wieder in Wasser und Salzsäure gelöst und bei ungefähr 70° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der von den Schwefelmetallen abgegossenen Flüssigkeit wird durch Eisen noch etwas Iridium gefällt. Die Schwefelmetalle werden in schmiedeeisernen oder Platingefässen mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, um sie von den Verunreinigungen zu befreien, und alsdann in Königswasser gelöst. Mittelst Salmiak werden die verschiedenen Metalle aus der Lösung abgeschieden.

Die Herstellung der für die Normalmaasse erforderlichen Iridiumlegirung wurde folgendermassen (s. oben) ausgeführt: Das beim Auflösen des Platinerzes zurückbleibende Osmium-Iridium wurde mit Zink geschmolzen; es bildete sich unter Entwickelung von Wärme eine Legirung, aus welcher das Zink abdestillirt wurde. Osmium-Iridium blieb als feines Pulver zurück, welches mit salpetersaurem Baryum geglüht wurde. Die geschmolzene Masse hinterliess beim Behandeln mit Wasser einen Rückstand von Iridiumoxyd und osmiumsaurem Baryum. Dieser Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit behufs Abscheidung und Gewinnung der Osmiumsäure destillirt. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde das Iridiumoxyd durch Aetzbaryt niedergeschlagen. Letzteres wurde in Königswasser gelöst und durch Salmiak in Form von Iridiumsalmiak gefällt; der durch Glühen desselben erhaltene Iridiumschwamm enthielt noch etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium und wurde zum Zweck seiner Reinigung mit Salpeter geglüht, wodurch die anderen Metalle oxydirt wurden. Die geglühte Masse wurde mit Wasser behandelt, welches ruthenigsaures Kalium auflöste, und hierauf mit Blei geschmolzen, welches die Metalle absonderte. Beim Erkalten krystalli-

VI. reines Silbererz

I. Schwefelreiches Erz
(20 Proc. Schwefel)

geröstet

flüchtig:

Rückstand

…nd, um Stücke zu bekommen,
…en.

…ofen niedergeschmolzen

…)

Stein (silberhaltig)

in der Schwefelsäurefabrikation geröstet

flüchtig:

Rückstand:
Stein

verschmolzen

Kupferstein

im Flammofen mit Schwerspath
concentrirt

Schwarzkupfer (XX)

mit Schwefelsäure (von 66° B.)
gelaugt

Silberschlamm
[geht zum Abtreiben nach X]

Kupfervitriol

Schwefligsäureanhydrid
[geht in die Schwefelsäurefabrikation]

Arsen…
ode…

Schwefligsäureanhydrid
[geht in die Schwefelsäurefabrikation]

).

nach Gibb (jüngeres Verfahren):
l Kohlensäureanhydrid verdünnt, aus Sodarückstand entwickelt) behandelt,
wa 6 Proc. des Kupfers gefällt werden

Niederschlag:
Kupfersulfid
(sehr reich an Silbersulfid)

mit Wasser gewaschen und gepresst, darauf calcinirt

Kupfersulfat, -oxyd und -oxychlorid, Silberchlorid

nach dem Verfahren der Schwefelsäurelaugerei (S. 240) entsilbert, jetzt]
mit Wasser gewaschen

Niederschlag:
Kupferoxyd und Silberchlorid

mit heisser Kochsalzlösung behandelt

and:
oxyd
tet

Lösung:
Silber-, Kupfer-, Natriumchlorid

mit Kalkmilch behandelt

Niederschlag:
Alle Metalle als Oxyde, namentlich Kupfer- und Silberoxyd

mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt

Lösung:
Kupfersulfat

mit Eisen behandelt

es fällt

Niederschlag

Silberchlorid
[mit 9 Proc. Silber, durch namentlich Calcium- und Bleisulfat (30 Proc. Blei) verunreinigt]

Lösung:
Calciumchlorid

sirte aus dem Bleiregulus das Iridium rein heraus. Es wurde nun von dem anhaftenden Blei durch Salpetersäure und von dem Platin durch Königswasser befreit. Diese Methode könnte mit grossem Vortheil in der Industrie angewandt werden; die Massen von Osmium-Iridium, welche bisher unbenutzt bleiben, würden alsdann eine Verwendung finden und das darin enthaltene Iridium zum Preise des Platins verwerthet werden können. [Es sind auf diese Weise 37 Kg. reines Iridium für die Meter-Commission dargestellt und 8,2 Kg. reines Osmium als Nebenproduct gewonnen worden.]

14) Beispiel für die Gewinnung mehrerer Metalle und Hüttenfabrikate aus einem Erz.

I. *Der Freiberger Hüttenprocess.*

Die zur Verhüttung kommenden Erze enthalten häufig alle nutzbaren Metalle ausser Quecksilber und werden auf Gold, Silber, Kupfer (Kupfervitriol), Blei, Zink, Wismuth, Arsen (bezhgsw. Arsenigsäureanhydrid), Schwefligsäureanhydrid (bez. Schwefelsäure) verarbeitet. Man verhüttet in der Regel sechs Erzgattungen, aus denen je nach ihrem Reichthum an Schwefel, Arsen, Zink, vor der gemeinsamen, gleichartigen Behandlung Schwefligsäureanhydrid, Arsenigsäureanhydrid, Arsensulfür und -sulfid und Zink gewonnen werden. (S. Einlage.)

II. *Verarbeitung der Kupfer-, Silber- (und Gold-)haltigen Kiesabbrände in England.*

Die Kiesabbrände (mit 2—3 Proc. Kupfer, 0,0023 bis 0,0037 Proc. Silber, 0,0001 Proc. Gold) werden in den englischen Schwefelsäurefabriken, in denen man neun Zehntel aller Schwefelsäure durch Röstung von Pyriten (mit 49 Proc. Schwefel, 44 Proc. Eisen, 2 Proc. Gangart, wenig Kupfer, Silber [Gold]) aus Spanien, Portugal und Norwegen darstellt, als Nebenproduct (Abfall) gewonnen. Besondere Hüttenwerke beschäftigen sich mit der Abscheidung des in denselben enthaltenen Eisen, Kupfer, Silber (und Gold). — Aus 1 Tonne Pyritabbrände werden etwa 15 Gr. Silber mit höchstens 0,75 M. Unkosten gewonnen. Dem entspricht ein Reingewinn von 1,75 M. für die Tonne verarbeiteter Abbrände. Die erhebliche Menge des bei dem Processe entstehenden Natriumsulfates ökonomisch zu gewinnen, ist noch nicht gelungen. (S. Einlage.)

Anhang.

15) Aluminium [Natrium].

Erzeugnisse und Verwendung. Aluminium. Dasselbe ist im Handel nie rein (88 bis 97 Proc. Aluminium, 2—8 Proc. Eisen, 0,04—3 Proc. Silicium, mitunter Spuren von Natrium und Blei). Es ähnelt in vielen seiner Eigenschaften den Edelmetallen so sehr, dass es dieselben für manche Verwendungen ersetzen könnte. Der zu seiner Darstellung erforderliche Rohstoff (Thon und andere Aluminiumverbindungen) ist in unbegrenzter Menge vorhanden, aber das Darstellungsverfahren schränkt durch seine Kostspieligkeit die Verwendung des Aluminiums gegenwärtig noch sehr ein (das Kg. kostet 60—70 M.).

Die werthvollen Eigenschaften des Metalles sind sein schöner silberartiger Glanz, die Härte, der helltönende Klang, die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und andre Einflüsse, z. B. Schwefelwasserstoff, Salpetersäure, selbst beim Schmelzen, das geringe specifische Gewicht (2,5), [Aluminium ist dreimal so leicht wie Kupfer, viermal so leicht wie Silber,] die Leichtverarbeitbarkeit, [es ist geschmeidig, lässt sich giessen, ciselliren, mattiren, löthen, mit Kupfer und Zink legiren]. Namentlich die Kupferlegirung zeigt vorzügliche Eigenschaften. Dem gegenüber wird es leicht von verdünnter Salz- und Schwefelsäure, selbst von organischen Säuren, z. B. Aepfel- und Weinsäure bei Gegenwart von Kochsalz und von Alkalilaugen angegriffen. Im vertheilten Zustande, z. B. als Metallüberzug ist es weniger widerstandsfähig als im compacten.

Es wird verwandt (sehr beschränkt): zur Herstellung von Instrumenten, die sehr leicht sein müssen, z. B. von Teleskopen, von Schmuck-, Bijouterie-, Posamentirwaaren, in grösster Menge zur Aluminium-Kupferlegirung, namentlich einer solchen mit 5—10 Proc. Aluminium (Aluminiumbronze, s. d.). — [Die theilweise Verdrängung des Eisens durch Aluminium, z. B. an Maschinen, Eisenbahnwagen, Dampfschiffen u. s. w. würde wegen der Leichtigkeit des Aluminiums und der in Folge dessen geringen Kosten, mit denen z. B. aus ihm gefertigte Gegenstände sich fortbewegen liessen, einen unberechenbaren nationalökonomischen Gewinn herbeiführen.]

Cl. Winkler hat vorgeschlagen, das Aluminium an Stelle des Werksilbers zu verwenden. — Dieselbe Gewichtsmenge, aus der ein silberner Löffel geschmiedet wird, gestattet (der Leichtigkeit des Aluminiums wegen) die Verfertigung von 7 gleichguten aus Aluminium. Für Scheidemünze wäre der Glanz unverkennbar, eine Verwechselung oder Fälschung z. B. durch Vergoldung würde durch

das niedrige specifische Gewicht ausgeschlossen sein. — Eine Benutzung statt der Silber- oder Goldmünzen ist bei der Leichtzerstörbarkeit des Metalles (nicht zu verwechseln mit der Auflösbarkeit des Silbers und Goldes, die immer wiederzugewinnen sind), bei seinem wechselnden Werthe, bei seiner beschränkten Verwendbarkeit für andere Zwecke nicht möglich.

Statistik. Jährliche Production von Aluminium: in Frankreich 1 T. (nach Würtz 1,8 T.), in England 750 Kg.

Rohstoff. Thon oder Kryolith: Al_2Fl_6, $6NaFl$, oder Bauxit (50 Proc. Thonerde, 25 Proc. Eisenoxyd, Kieselsäure, Wasser u. s. w.).

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation besteht (wie bei der Gewinnung im Kleinen) in der Darstellung von I. Aluminiumchlorid durch Reduction von Thonerde durch Kohlenstoff und Chlor und II. Reduction des Aluminiumchlorids durch Natrium mit Zusatz von Flussspath unter einer Kochsalzdecke bei nicht zu hoher Temperatur. — An Stelle des künstlichen Aluminiumchlorids verwendet man auch direct Kryolith.

Ausführung. Das Verfahren in der grössten Aluminiumfabrik (Salindres bei Alais), welche die Gesammtmenge des in Frankreich verbrauchten Metalls aus Bauxit darstellt, beschreibt Würtz*) folgendermassen: Man pulvert den Bauxit und mischt das Pulver mit Soda. Dies Gemisch wird in einem Flammofen erhitzt: es bildet sich Natriumaluminat (Thonerde-Natron). Die aus dem Ofen gezogene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das Thonerde-Natron auflöst. Die klare Lösung des Natronaluminats zersetzt man durch einen Strom Kohlensäuregas. Letzteres wird aus Kalkstein durch Einwirkung von Salzsäure erhalten. Man leitet es in die Lösung des Aluminats, welche in Fässern enthalten ist. Zur Beförderung der Reaction der Kohlensäure auf die Lösung des Aluminats wird diese beständig gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag von Thonerde. Wenn die Einwirkung vollendet ist, filtrirt man Alles durch Leinwand; die Natriumcarbonatlösung wird so vollständig durch nachheriges Waschen und Ausschleudern von der Thonerde getrennt, welche, mehr pulverig als gelatinös, zurückbleibt. Diese ist rein und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. Um sie in das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium umzuwandeln, mischt man sie mit Kochsalz und Kohle. Aus diesem Gemisch formt man Kugeln, welche man scharf trocknet und sodann in Retorten aus feuerfestem Thon bringt, welche vertikal in einem Ofen aufgestellt sind. Während erhitzt wird, gelangt durch Oeffnungen, die sich im unteren Theil der Retorten befinden, Chlorgas in dieselben. Das entstandene Doppelchlorid von Aluminium und

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Natrium destillirt durch ein Rohr, welches am oberen Theil der Retorte angebracht ist und an welches ein Recipient gekittet ist. Diese letzteren sind mit Röhren verbunden, welche die Gase in den Schornstein führen. Man erhitzt die Retorten langsam und mit Vorsicht bis zur Weissgluth. — Zur Zersetzung des Doppelchlorids mischt man es mit 35 Proc. Natrium und 40 Proc. Kryolith, der als Flussmittel dient. Die Zersetzung geht auf der Sohle des Flammofens (four à cuve) bei allmälig sich steigernder Hitze von statten. Das reducirte Metall sammelt sich auf dem Boden. Man giesst es in eiserne Formen zu Zainen. — Das **Natrium** wird in der Fabrik zu Salindres nach der von H. St.-Claire Deville angegebenen Methode dargestellt. Bei diesem Process hat man den Recipienten eine solche Form gegeben, wie sie Donny für die Bereitung des Kaliums empfohlen hat. Der Natriumdampf verdichtet sich in dem sehr engen Raum, der durch die einander sehr genäherten Wände des metallischen Recipienten gebildet wird. Diese verengte Form ist insofern von Vortheil, als dadurch das verdichtete Natrium grösstentheils der Wirkung des Kohlenoxydgases entzogen wird, welches sich zu gleicher Zeit bildet. Von Zeit zu Zeit schiebt ein Arbeiter mittelst eines eisernen Stabes das Metall in ein eisernes Gefäss. Es geht nur eine geringe Menge durch Verbrennung verloren; 9 Kg. Soda liefern 1 Kg. Natrium.

Darstellungskosten für 1 Kg. Aluminium.

Materialien.			Kosten.		
Natrium	3,44 Kg.	(1 Kg. zu 11,32 Frcs.)	38	Frcs.	90 Cent.
Doppelchlorid	10,04 „	(1 „ „ 2,48 „)	24	„	90 „
Kryolith	3,87 „	(100 „ „ 61 „)	2	„	36 „
Kohle	29,17 „	(100 „ „ 1,40 „)	—	„	41 „
		Lohn	1	„	80 „
		Unterhaltungskosten	—	„	88 „
Darstellungspreis f. d. Kg.			69	Frcs.	25 Cent.
			= 55,4 M.		

Diese Kosten müssen um 10 Proc. für allgemeine Unkosten erhöht werden, wodurch sich der Preis des Kilogramms Aluminium auf ungefähr 64 M. stellt. Man verkauft es zu 80 M.

16) Magnesium.

Erzeugnisse und Verwendung. Magnesium. Das Metall wird wegen der weissen Farbe und Schönheit des bei seiner Verbrennung ausgestrahlten, höchst intensiven Lichtes in Gestalt von gepresstem Draht (Magnesiumband), seltener von Pulver zu Beleuchtungszwecken (Signallicht, Photographie) verwandt.

Das Magnesiumlicht besitzt gegenüber dem der Sonne einen etwas bläulichen, aber nicht störenden Ton, es liefert etwa 265 mal weniger Wärme als das durch Verbrennung von Leuchtgas erzeugte, ist aber gegenwärtig noch fast 30mal theurer als dieses. Nach

Frankland sind zur Hervorbringung derselben Lichtmenge innerhalb 10 Stunden erforderlich:

75 Gr. Magnesiumdraht . . .	diese kosten etwa:	29,08 M.,
10 Kg. Stearinkerzen		20,08 „
15 Cbm. Steinkohlengas . . .		1,08 „

In Sauerstoff verbrennt das Magnesium mit fast doppelter Helligkeit. Sein Preis würde, wenn man es in gleicher Weise wie das ihm nahe verwandte Zink darzustellen lernte, auf ein Viertel von dem des Gaslichtes sinken. — Auch die Magnesium-Zinklegirung besitzt noch vortreffliche Leuchtkraft. — Die Verbrennung des Magnesiumbandes wird, um dieselbe gleichmässig zu machen, mittelst Uhrwerk regulirt (Magnesiumlampe). Stets verursacht die gebildete Magnesia Unbequemlichkeiten.

Zur Verwendung des mit hoher electromotorischer Kraft ausgestatteten Magnesium in galvanischen Batterien statt Zink ist das Metall ebenfalls noch zu theuer. Man benutzt wohl eine einfache Magnesiumplatinkette, um im Trinkwasser etwa vorhandene Salpetersäure behufs Nachweisung derselben in Salpetrigesäure überzuführen.

Statistik. Jährliche Production: 3750 Kg. Davon liefert die Fabrik der Magnesium-Metal-Company in Manchester drei Fünftel, die American-Magnesium-Company in Boston zwei Fünftel.

Rohstoff. Magnesiumchlorid, Magnesium-Kaliumchlorid, (Carnallit), Magnesium-Natriumchlorid, Magnesium-Natriumfluorid.

Fabrikation (analog der des Aluminiums). Wie im kleinen wird die Reduction von Magnesiumchlorid als solchem oder in Gestalt der obengenannten, Magnesiumchlorid enthaltenden Rohstoffe durch Natrium unter einer Kochsalzdecke bei nicht zu hoher Temperatur ausgeführt. Zur Reinigung destillirt man dann das Metall.

VI. Metallverbindungen (Legirungen und Metallüberziehung).

Allgemeines.

Die werthvollen Eigenschaften mehrerer Metalle lassen sich durch Verbindung derselben in einem einzigen vereinigen. Diese Verbindung kann geschehen A. durch Verschmelzung (Legirung) des einen Metalles mit dem andern (z. B. Kupfer mit Silber: Werk- und Münzsilber); B. durch Ueberziehung, Belegung des einen mit dem andern (z. B. Kupfer mit Silber: versilbertes Kupfer).

Von den Legirungen werden am meisten verwandt die der Edelmetalle unter einander und mit Kupfer, die des Kupfers mit Zink (Messing), mit Zinn (Bronze) [mit Nickel (Neusilber), mit Aluminium (Aluminiumbronze)], die des Bleies mit Zinn, Arsen und Antimon. — Nickel, Antimon und Wismuth verwendet man ausschliesslich zu Legirungen. — Ueberzogen werden immer unedle Metalle, namentlich Kupfer und Eisen, mit edleren; Eisen mit Zinn, Kupfer und Kupferlegirungen mit Zinn, Silber und Gold.

A. Legirungen.

Allgemeines. Die Metalle tragen ihre Eigenschaften in die Legirung hinein, aber sie pflegen im Allgemeinen härtere und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigere Metalle zu erzeugen. Die Legirungen schmelzen meistens niedriger und haben ein anderes specifisches Gewicht, als dem arithmetischen Mittel aus den Schmelztemperaturen und den specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile entspricht, auch leiten sie die Elektricität und Wärme schlechter als diese. [Eine Legirung der beiden sehr dehnbaren Metalle Kupfer und Zinn

zerspringt unter dem Hammer wie Glas. Messing wird weniger leicht oxydirt als Kupfer für sich und Zink für sich; das Rosesche Metall schmilzt niedriger als der niedrigst schmelzende seiner Bestandtheile.] — Die Legirungen bestehen wahrscheinlich aus Lösungen von chemischen Verbindungen der in ihnen enthaltenen Metalle in dem überschüssig vorhandenen. [Beim Zusammenschmelzen findet häufig heftige Wärmeentwickelung statt (z. B. bei der Verschmelzung von Kupfer und Zink). Das specifische Gewicht vieler Legirungen entspricht (s. o.) nicht dem eines Gemenges.]

Bei der Darstellung der Legirungen wird zunächst das höher schmelzende Metall eingeschmolzen, dann das andere zugesetzt.

1. **Kupferlegirungen** mit a) Silber, b) Gold, c) Zink, d) Nickel (Zink und Nickel), e) Zinn (Phosphor), f) Aluminium sind allgemein bei niedrigerer Temperatur schmelzbar und dünnflüssiger, ferner von schönerer Farbe, grösserer Härte und Steifheit und geringerer Oxydirbarkeit als das Kupfer.

a) **Silberkupfer.** Durch einen kleinen Kupfer- oder Goldzusatz werden die werthvollen Eigenschaften des Silbers nicht beeinträchtigt, seine minder guten (Weichheit und Mangel an Klang) aber verbessert. Man verwendet daher die grösste Menge von Silber in Gestalt der Kupferlegirung zur Herstellung von Münzen, Geräthen und Schmuckgegenständen. [Durch Abkochen der Silberwaaren in verdünnter Schwefelsäure, nachdem man sie geglüht und dadurch das an der Oberfläche vorhandene Kupfer in Oxyd übergeführt hat, wird letzteres beseitigt und den Gegenständen dadurch die Farbe des reinen Silbers verliehen (Weisssieden)].

In den Reichsmünzen, von denen auf den Kopf der Bevölkerung 10 M. geprägt werden, ist enthalten 1 Kg. Silber in je 20 Fünfmarkstücken, in 50 Zweimarkstücken, in 100 Einmarkstücken, in 200 Fünfzig-Pfennigstücken, in 500 Zwanzig-Pfennigstücken. 180 M. in Silbermünzen wiegen 1 Kg. Ein Fünfmarkstück enthält 25 Gr. Silber und wiegt 27,77 Gr. Ein Einmarkstück enthält 5 Gr. Silber und wiegt 5,55 Gr. Ein Halbmarkstück enthält 2,5 Gr. Silber und wiegt 2,77 Gr. — Aus 1 Kg. Silber wurden früher 30, werden jetzt $33^1/_3$ Thlr. (100 M.) geprägt.

b) **Goldkupfer.** Auch das Gold wird durch einen kleinen Kupfer- (oder Silber-) Zusatz in seinen werthvollen

Eigenschaften (Glanz, Farbe, Widerstandsfähigkeit) nicht beeinträchtigt, sondern nur härter und klingender. Daher wird die grösste Menge von Gold (zu Geräth, Schmuckgegenständen und Münzen) in Gestalt der Kupferlegirung (rothe Karätirung) oder der Silberlegirung (weisse Karätirung) oder der Kupfersilberlegirung (gemischte Karätirung) verwandt.

Deutsches Münzgold enthält 90 Proc. Gold. 1 M. enthält 0,3584 Gr. Feingold. — Aus $^1/_2$ Kg. Feingold werden $69^3/_4$ Zwanzigmarkstücke geprägt. 1 Kg. Gold kostet 2809,2 M. — Eine Legirung von $2^1/_2$ Th. Gold, $7^1/_2$ Th. Aluminium und 90 Th. Kupfer ist kaum vom Golde zu unterscheiden und so bequem zu verarbeiten wie dieses. Talmigold s. S. 13.

c) **Zinkkupfer.** Messing; mit durchschnittlich 20 bis 25 Proc. Zink. Zink macht das Kupfer niedriger schmelzend (Schmp. 850 ° C.) und dünnflüssiger (nicht blasig erstarrend), ferner härter, ohne ihm (wie z. B. das Zinn) seine Dehnbarkeit und Widerstandsfähigkeit, überhaupt die zur leichten Verarbeitung bequemen Eigenschaften zu nehmen. Messing ist hämmerbar und streckbar, hat ein schöneres Aussehen (gelb bis röthlichgelb) und ist billiger als Kupfer. Es ist nächst dem Eisen das meist benutzte Metall (zu Guss-, Blech- und Drahtwaaren).

Man unterscheidet Messing mit weniger als 20, in der Regel 15,5 Proc. Zink: Rothguss (Tombak, Rothmetall); mit 20—50, in der Regel 28,5 Proc.: Gelbguss (bildet dünn ausgeschlagen das unechte Blattgold, Goldschaum oder Rauschgold); mit 50—80 Proc.: Weissmessing. — Ein Gehalt von 40 Proc. Zink macht das in der Hitze sonst nicht bequem zu verarbeitende Messing auch heiss schmiedbar (schmiedbares Messing). Ein kleiner ($^1/_2$—2 Proc.) Bleizusatz macht dasselbe für Drehbank und Feile geeignet (besonders von Uhrmachern verwandt). — Die Bronzefarben im Steindruck und zum Bemalen von Tapeten, Holz, Gyps, Metallgusswaaren u. A. verwandt, werden dadurch erhalten, dass man die Abfälle der Messingschlägerei mit Oel, Fett und dergl. verreibt und erwärmt. Durch Erhitzen in eisernen Pfannen auf verschiedene Temperatur werden die verschiedenen „Anlauffarben" hervorgebracht. — Durch Eintauchen der Messingwaaren in ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure wird das Aussehen verschönert (gelbbrennen); durch Ueberziehen mit Goldfirniss (16 Th. Gummilack, 4 Th. Drachenblut, 1 Th. Curcumawurzeln, 332 Th. Weingeist) und darauf folgendes Erwärmen empfangen sie ein goldartiges Aussehen.

Darstellung des Messings. Früher erschmolz man das Messing aus Galmei, Kohle und Schwarzkupfer, jetzt billiger und reiner aus zolldicken Stücken Kupfer und Zink, gemengt mit altem Mes-

sing in einem Tiegel unter Kohlendecke. (Tafelmessing zu Blech und Draht, Stückmessing zu Gusswaaren).

Dem Messing und Tombak ähnlich zusammengesetzt sind *): Similor, fast goldähnlich: 6—9 Kupfer, 1 Zink. Prinzmetall (Oréide), von schön goldgelber Farbe: 6 Kupfer, 1 Zink. Chrysorin (mosaisches Gold), von hochgelber Farbe, mit wenig Gold, sehr schön zu vergolden: 100 Kupfer, 51 Zink. Pinchbeak, dem Tombak ähnlich: 90 Kupfer, 10 Zink. Aichmetall, gleicht in der Farbe gelbem Messing, im Bruch gehärtetem Stahl: 60 Kupfer, 38,2 Zink. Sterrometall, härter als das vorige, wird zur Uhrenfabrikation und für feinere mechanische Arbeiten verwendet: 60 Kupfer, 40 Zink. Muntzmetall, zu Schiffsbeschlägen, Bolzen und Schiffsnägeln: 50—63 Kupfer, 39—50 Zink. Sinchu, japanisches Messing: 10 Kupfer, 2,7—5 Zink. Bathmetall (weisses Messing): 55 Kupfer, 45 Zink. White brass, ein weisses Messing von bisher unbekannter Zusammensetzung, welches sehr geeignet zu Zapfenlagern ist. Es lässt sich bohren und feilen, verstopft die Feilen nicht, besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als Messing und kann deshalb direct in die Lager gegossen werden. Platine, eine weisse Legirung zu Knöpfen: 20 Kupfer, 80 Messing. Messingschlagloth, zum Löthen von Kupfer und Messing (s. S. 267).

Neusilber (Argentan) ist Messing (55 Proc. Kupfer, 25 Proc. Zink) mit ungefähr 20 Proc. Nickel. Nickel macht das Messing schön silberweiss und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse. Neusilber ist härter und zäher als Silber und Messing. Man verwendet es zu Geschirr, Tisch- und Küchengeräth, überhaupt an Stelle des theueren Silbers, ferner zum Löthen feiner Eisen- und Stahlwaaren (s. S. 267).

Man stellt die Legirung am besten durch gemeinsame Reduction der betreffenden Oxyde im Graphittiegel dar. — Ein billigerer Ersatz des Nickels im Argentan ist das Mangan. Die Legirungen desselben lassen sich im kalten wie im heissen Zustande im Walzwerke strecken, Neusilber dagegen nur im heissen. — Alfénide ist galvanisch versilbertes Neusilber.

Dem Neusilber ähnlich sind chinesisches Tutenag, Packfong, Electrum, Semilargent u. A. — Silberhaltig sind Alpaca- und Perusilber. — Die sog. Drittelsilberlegirung (28 Proc. Silber, 59 Proc. Kupfer, 10 Proc. Zink, 3 Proc. Nickel) besitzt fast die Eigenschaften des Werksilbers.

d) **Nickelkupfer** wird namentlich als Münzmetall (in Deutschland 75 Kupfer, 25 Nickel) verwandt.

Die besondere Befähigung des Nickels zu Münzmetall liegt a)

---

*) Nach F. X. Schmidt's Chemie für Metallarbeiter.

in seiner Härte. [Die Abnutzung betrug innerhalb 10—12 Jahren für 10 Centimesstücke im Mittel 0,38, für 5 Centimesstücke 0,7 Proc., sie befand sich noch innerhalb der Gewichtstoleranz, die bei der Ausgabe gewährt war]. Sie liegt b) in dem hohen Werthe des Metalles. Wiewohl derselbe mit der Nachfrage schwankt, kann er wegen der Kostspieligkeit der Gewinnung und der Beschränktheit des Vorkommens des Nickels nicht sehr tief sinken. [Scheidemünze von 10 M. im Nennwerth hat den wirklichen Werth (1874) von 3 M. in Deutschland, 4,36 M. in Belgien, 3,00 M. in sächsischem Kupfergeld, 2,50 M. in französischem.) Sie liegt c) in der Schwierigkeit der Verarbeitung und damit der Nachahmung der Münzen. Sie liegt endlich d) in der nach einiger Zeit erscheinenden charakteristischen und unveränderlichen Farbe (zwischen der des Silbers und des Stahls, schwache Oxydation). — Die Verwendung von Nickelkupferlegirungen zu Lagermetall hat sich wegen der Sprödigkeit, die zu Geschützmetall bei niedrigem Nickelgehalt wegen des Mangels an Härte und Elasticität, bei höherem wegen des Mangels an Compactheit nicht bewährt.

Beim Giessen von Kupfer-Nickellegirungen ist es schwer, compacte Güsse zu erhalten, weil dieselben beim Schmelzen verhältnissmässig grosse Mengen von Gasen absorbiren, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Die Absorption wächst mit dem Nickelgehalt und der Höhe der Temperatur. — Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel (nicht Cobalt) machen das Metall spröde. Mehr als die doppelte Menge Kupfer von der des Nickels beeinträchtigt die Geschmeidigkeit der Legirungen.

e) **Zinnkupfer** (Bronze). Zinn macht das Kupfer in noch höherem Grade leichtflüssig, härter, dichter (politurfähiger), spröder, fester und klingender als das Zink, so dass sich die Legirung nicht mehr dehnen und drehen lässt. Sie ist billiger als Kupfer. Die meisten Kupfer-Zinnlegirungen werden (umgekehrt wie Stahl) durch rasche Abkühlung (Ablöschen in Wasser) so dehnbar, dass sie sich mit dem Hammer bearbeiten und prägen lassen. Durch Erhitzen und langsame Abkühlung werden sie wieder spröde. Wenn sie in grösseren Massen erstarren, scheidet sich leicht eine zinnreiche Legirung aus (Entmischung).

Bei einem Gehalt von 1—2 Proc. Zinn ist die Bronze noch kalt dehnbar (Medaillenbronze), bei 5 Proc. nur noch glühend dehnbar (Zapfenlagerbronze), bei 9 bis 10 Proc. nur noch wenig hämmerbar, dafür sehr hart, fest und elastisch zähe; Eigenschaften, die erforderlich sind, um gewaltigen und stossweis wirkenden Druckentwickelungen gegenüber unempfindlich zu sein (Kanonenmetall). Bei einem Gehalt von 15 und mehr Proc. Zinn ist die Bronze leicht schmelzbar, dünnflüssig, sehr feinkörnig, nicht mehr

hämmerbar, in Kälte und Hitze brüchig, besitzt aber Klang (Glockenmetall); der gewünschte Ton wird erhalten durch bestimmte Verhältnisse der beiden Metalle und die Form. (Silber erhöht den Klang nicht). Dem Glockenmetall ähnliche Zusammensetzung besitzt das Metall zu den Becken, Cymbeln, chinesischen Tam-Tams u. A. 10—25 Proc. Zinn enthält die Bronze der Alten. Bei 30—35 Proc. Zinn ist die Bronze sehr hart und spröde: Spiegelmetall. Die in der neueren Kunst zu Statuen verwandte Bronze steht zwischen Bronze und Messing: 66—84 Proc. Kupfer, 11 bis 32 Proc. Zink, 2—4 Proc. Zinn, mitunter etwas Blei. Sie ist höchst dünnflüssig, hart, aber zähe genug, um sich feilen und ciseliren zu lassen und erhält nach einiger Zeit einen grünen Ueberzug von basischem Kupfercarbonat (Patina, Antikbronze). Die Patina (Oxydation) wird jetzt meistens künstlich erzeugt durch Bestreichen der bronzenen Gegenstände mit Lösungen, wie z. B. Salmiak (4½ Theile) und Kaliumoxalat (1 Theil) in (94½ Theile) Essigsäure, oder von Kupfernitrat und Salmiak in Wasser u. A.

Phosphor erhöht und verbessert die Eigenschaften des Kupfers, namentlich die Elasticität, Festigkeit, Härte, Dünnflüssigkeit, Gleichmässigkeit, Geschmeidigkeit, Farbe (goldähnlich). Eine Legirung von 90 Kupfer, 9 Zinn, 0,5—0,75 Phosphor (Phosphorbronze) ist sehr geeignet zu Glockengut, Kunstbronze, für Zapfenlagermetall in Eisenbahnwagen, für Geschütze, Patronenhülsen, Gewehrschlüsse und Läufe, Hochofenformen u. s. w. Durch Abänderung der relativen Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile kann man der Phosphorbronze verschiedene Eigenschaften ertheilen und sie so mehr für Geschütz-, Maschinen-, Kunst- oder andere Bronzen in jeder Beziehung geeignet machen.

f) **Aluminium-Kupfer** (Kupfer mit 10—5 Proc. Aluminium). Das Aluminium erleichtert und verbessert die Schmelzbarkeit des Kupfers, macht es härter und chemisch widerstandsfähiger, ohne seine Schmiedbarkeit zu beeinträchtigen und verleiht ihm bei gewissen Verhältnissen ein dem Golde gleiches Aussehen. Die Legirung vereinigt so die Vorzüge des Messings und der Bronze, ist aber auch fünfmal so theuer wie letztere. Man verwendet sie zu physikalischen und anderen Instrumenten, zu Bijouterie-

und Luxuswaaren (Crayons), zu Weberschützen, namentlich zu Uhrfedern (5 Proc. Aluminium). Die letzteren sind hart und elastisch wie die von Stahl, aber nicht so spröde, nicht magnetisch und rosten nicht. — Die Legirung ist auch sehr brauchbar zu Flinten- und Kanonenläufen, aber gegenwärtig noch sehr theuer.

2. **Legirungen des Bleies** mit a) Zinn, b) Antimon, c) Arsen. Alle machen das Blei härter.

a) **Zinnblei.** Dasselbe ist härter und fester als Blei, oxydirt sich aber leichter als die Metalle einzeln. Zu stark erhitzt ist es rothbrüchig, zu schwach erhitzt kaltbrüchig, matt aussehend und schlecht streckbar. Die Oberfläche muss beim Giessen metallisch spiegeln. Es wird hauptsächlich zu Zinngeschirr, um das Zinn weniger spröde und billiger zu machen, benutzt. [Mehr als $^1/_6$ Blei ist darin schädlich, da das Blei dann von sauren Flüssigkeiten (Speisen) aufgenommen wird.] Am zähesten, härtesten und glänzendsten ist eine Legirung aus 1 Theil Blei und 3 Theilen Zinn. — Der Bleigehalt wird durch die Anzahl der Pfunde ausgedrückt, in denen 1 Pfund Blei enthalten ist. Dreipfündiges Zinn enthält z. B. 2 Pfund Zinn und 1 Pfund Blei. — Die Legirung von 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei oder gleichen Theilen beider Metalle ist das Schnellloth der Klempner (s. S. 267), eine solche von 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei wird ihrer Leichtflüssigkeit wegen zum Ausgiessen von Glaskugeln benutzt. 4 Theile Blei und 10 Theile Zinn bilden das Orgelpfeifenmetall.

Zum Anlassen des Stahls (s. Metallurgie) dienen Legirungen von 4 Th. Zinn und 7 Th. Blei (Schmp. 220 ⁰ C.), 4 Th. Zinn und 8 Th. Blei (Schmp. 228 ⁰ C.), 4 Th. Zinn und $8^1/_2$ Th. Blei (Schmp. 232 ⁰ C.), 4 Th. Zinn und 14 Th. Blei (Schmp. 254 ⁰ C.), 4 Th. Zinn und 19 Th. Blei (Schmp. 265 ⁰ C.), 4 Th. Zinn und 48 Th. Blei (Schmp. 281 ⁰ C.), 2 Th. Zinn und 50 Th. Blei (Schmp. 292 ⁰ C.).

b) **Antimonblei.** Das Antimon macht das Blei härter, in der Farbe heller und widerstandsfähiger. Diese Legirungen werden grösstentheils aus dem Hartblei der Hütten gewonnen.

Schriftgiessermetall (Schriftzeug) ist Blei mit 15 Proc. Antimon. In England wird die Dauerhaftigkeit desselben durch Erhöhung des Gehaltes an Antimon (19 bis

23 Proc.), durch Zusatz von Zinn (9—22 Proc.), mitunter auch von Kupfer vergrössert. Legirungen von Blei, Antimon und Zinn werden auch zur Herstellung von Schiffsnägeln u. A. verwandt.

c) **Arsenblei.** Arsen verleiht dem Blei ausser Leichtflüssigkeit, Härte und Sprödigkeit die Eigenschaft, kugelförmige Tropfen zu bilden. Schrotmetall ist Blei mit $^1/_3$ bis 2 Proc. Arsen.

Bei der Fabrikation von Flintenschrot wird das geschmolzene, mit Arsen versetzte Blei durch ein Blechsieb in einem hohen Thurme oder tiefen (Brunnen-) Schacht herabfallen gelassen. Man füllt das Sieb, damit das Blei nicht zu rasch hindurchgehe und in Folge dessen ovale Körner bilde, mit dem beim Schmelzen des Bleies auf der Oberfläche sich bildenden Gekrätz, welches nun wie ein Filter wirkt, an. Die Körner fallen in der Regel in eine dünne Natriumsulfidlauge, um durch einen dünnen Ueberzug von Bleisulfid vor Oxydation geschützt zu sein. Sie werden nachher durch Herablaufenlassen auf einer geneigten Fläche von den nicht kugeligen Körnern getrennt, durch Siebe sortirt, darauf mit Graphit gescheuert und geglättet. — Man lässt auch wohl das Blei durch siebartige Centrifugen auf einen Leinwandschirm schleudern. Durch den raschen Luftzug wird es gekühlt und zum Erstarren gebracht.

3. **Zinnlegirungen** a) mit Kupfer (s. Kupfer), b) mit Blei (s. Blei), c) mit Antimon.

Antimon-Zinn. Das zu Leuchtern, Löffeln, Kaffee-, Theekannen u. s. w. verwandte, dem Silber ähnlich sehende und sehr harte Britanniametall besteht aus 9 Theilen Zinn, 1 Th. Antimon. Häufig enthält es ausserdem etwas (2—3 Proc.) Zink und wenig (0,09—0,8 Proc. Kupfer).

4. **Wismuth und 5. Cadmium** werden mit Blei, Zinn (und Antimon) in verschiedenen Verhältnissen zur Herstellung leichtflüssiger Metalle legirt, welche namentlich zum Clichiren von Holzschnitten und Stereotypplatten, als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (zum Anlassen des Stahls), zu Schreibstiften (auf mit Knochenasche überzogenem Papier), als Zahnkitt und Schnellloth verwandt werden. [Sie sind zum Clichiren besonders geeignet, weil sie sich beim Erstarren ausdehnen und in die feinsten Vertiefungen eindringen.]

Wood's Metall (Schmp. 70° C.), als Metallkitt verwandt, besteht aus 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn, 8 Th. Blei, 3 Th. Cadmium; Legirung zu Clichés (Schmp. 82° C.): 5 Th. Wismuth, 2 Th. Zinn, 3 Th. Blei; Rose's Metall (zu demselben Zweck, Schmp. 94° C.): 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei; Schnell-

loth (s. S. 267), für Zinngiesser und Flaschner: 1 Th. Wismuth, 1 Th. Blei, 2 Th. Zinn; Legirung für Formen zum Kattundruck: 1 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei; zum Abgiessen von Münzen 6 Th. Wismuth, 3 Th. Zinn, 13 Th. Blei.

6. **Platinlegirungen.** Von diesen ist die aus 90 Theilen Platin und 10 Theilen Iridium bestehende wegen ihrer Unveränderlichkeit, Härte, Elasticität (wie Stahl) und Schwerschmelzbarkeit zur Herstellung der Normalmaasse verwandt worden. — Sie wird auch, weil sie Säuren noch besser als reines Platin widersteht und härter als dieses ist, an Stelle desselben zu chemischen Geräthen benutzt. Legirungen von Platin-Silber-Kupfer verwendet man als Zahnkitt (unter dem Namen Palladium), zur Herstellung von durch Tinte unangreifbaren und nicht rostenden Stahlfedern, zu Schmucksachen u. A.

Osmium-Iridium wird wegen seiner Härte und Unangreifbarkeit zu Spitzen für Schreibfedern benutzt. Es ist der gleichen Eigenschaft wegen und weil es nicht magnetisch ist, für die Spitzen und Zapfen, auf denen die Nadeln der Schiffscompasse spielen, vorgeschlagen worden. Seine Darstellung s. bei der Platingewinnung, in der es als Nebenproduct erhalten wird.

7. **Legirungen von mehreren Metallen** (s. a. die oben behandelten Legirungen). An Härte, Zähigkeit, Hämmerbarkeit, Leichtgiessbarkeit und Schönheit der Aluminiumbronze gleich, aber billiger als diese ist eine Legirung von 4 Th. Zinn, 96 Th. Kupfer, 1 Th. Aluminium. Durch Härte, schönen Glanz und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse ausgezeichnet und daher zu Zapfenlagermetall besonders geeignet ist eine solche von 1 Th. Zinn, 1 Th. Nickel und 2 Th. Kupfer. Mannheimer Gold*) besteht aus 1—3 Th. Zinn, 80 bis 85 Th. Kupfer, 14—18 Th. Zink, oder aus 3 Th. Zinn, 28 Th. Kupfer, 12 Th. Messing; Legirungen zu sog. Compositionsfeilen aus 2—4 Th. Zinn, 8—14 Th. Kupfer, 1 Th. Zink, 1 Th. Blei; Zapfenlagermetall aus 3 Th. Zinn, 50 Th. Kupfer, 14 Th. Zink, 1 Th. Blei; Lagermetall für Locomotiven aus 5 Th. Zinn, 79 Th. Kupfer, 8 Th. Zink, 8 Th. Blei; Weissloth (s. f. S.) aus 1 Th. Zinn,

*) Nach F. X. Schmidt's Chemie für Metallarbeiter.

4 Th. Kupfer, 2 Th. Zink; **Bidery** (ostindische Legirung für Luxusartikel) aus 2 Th. Zinn, 16 Th. Kupfer, 11 Th. Zink, 4 Th. Blei; **Queen's Metall**, dem Britanniametall ähnlich, zu Theekannen und dergl., enthält: 1 Th. Antimon, 9 Th. Zinn, 1 Th. Blei, 1 Th. Wismuth; **Métal Alger**, zu Tischglocken: 1/2 Th. Antimon, 94 1/2 Th. Zinn, 5 Th. Kupfer; **Métal Argentin**, zu Löffeln, Gabeln, Theekannen und dergl.: 14 1/2 Th. Antimon, 85 1/2 Th. Zinn; **Pewter**, zu silberähnlichen Tischgeräthen: 8 Th. Antimon, 100 Th. Zinn, 2 Th. Kupfer, 2 Th. Wismuth; Legirung (silberweiss) für **Leuchter, Knöpfe** u. dergl.: 1 Th. Antimon, 10—11 Th. Zinn; **Ashberry-Metall**, Ersatz für Britanniametall: 19,4 Th. Antimon, 77,8 Th. Zinn, 2,8 Th. Zink; **Wiener Metall**, von violetter Farbe: 1 Th. Antimon, 1 Th. Kupfer; Legirung zum **Abdrücken von Medaillen**: 1 Th. Antimon, 1 Th. Zinn, 2 Th. Wismuth; **Weissguss** zu Zapfenlagern für Maschinen: 2 Th. Antimon, 8 Th. Zinn, 1 Th. Kupfer; **Zapfenlagermetall**, vorzüglich für Maschinen: 10 Th. Antimon, 85 Th. Zinn, 5 Th. Kupfer.

Löthen. Man unterscheidet **Weichloth** (Schnellloth, Weissloth, Zinnloth) und **Hartloth** (Schlagloth, Strengloth), verwendet das erstere zur Vereinigung leicht schmelzbarer Metalle: Zinn, Zinnlegirungen, Weissblech, verzierter Silber- und Goldarbeiten, das letztere zum Löthen von Eisen, Kupfer, Messing, Tombak, Neusilber, silbernen, goldenen und Stahlwaaren. Als Weichloth wird benutzt Zinn, Schnellloth, Wismuthloth (s. S. 265), als Hartloth Schlagloth (s. S. 261), Argentanschlagloth, Silberloth u. A. Im letzteren Falle arbeitet man auch wohl mit Knallgas und braucht dann kein Loth (Selbstlöthung). Sonst wird zum Schmelzen des Lothes beim Weichlöthen der Löthkolben, beim Hartlöthen Kohlenfeuer, Leuchtgas oder Löthrohrflamme angewandt. — Bedingungen für das Gelingen sind eine reine, von Oxyd freie Oberfläche der zu verbindenden Metalle [wird durch Feilen oder Behandlnng mit verdünnter Säure (Abbeizen) erreicht] und Vermeidung der Oxydation während des Vorganges [man bestreut die Löthstelle beim Weichlöthen mit Colophonium, Salmiak, beim Hartlöthen mit Borax, auch wohl mit Wasserglas, welche

den Zutritt der Luft verhindern und etwa gebildetes Oxyd auflösen].

Das Löthen beruht nicht allein auf Adhäsion, sondern auch auf Legirung des Lothes mit dem betreffenden Metalle.

B. Metallüberzüge.

Allgemeines. Man überzieht, belegt ein weniger edles Metall (Eisen, Kupfer, Kupferlegirungen) mit einem edleren (Nickel, Zinn, Zink, Silber, Gold), um jenes oberflächlich zu veredeln (Vernickeln, Verzinnen, Versilbern und Vergolden).

Verzinnt wird hauptsächlich Eisen (in grosser Menge) und Kupfer, um die Widerstandsfähigkeit des Zinns gegen Feuchtigkeit, Schwefelwasserstoff, schwache Säuren auf jene in dieser Beziehung weniger begabten Metalle zu übertragen. Auch ein Silber- oder Goldüberzug (fast nur auf kupferne oder kupferlegirte Gegenstände übertragen) soll in gleicher Weise wirken, namentlich aber dem Metalle ein schöneres Aussehen verleihen. Nicht kupferne oder kupferlegirte Gegenstände müssen meist, wenn sie versilbert oder vergoldet werden sollen, erst verkupfert werden.

Die zahlreichen Verfahren der Metallüberziehung lassen sich folgendermaassen gruppiren:

I. Ueberziehen des Metalles unmittelbar mit einem anderen durch	a) Einwirkung des letzteren im geschmolzenen Zustande	1) Verzinnen von Eisenblech, Kupfergeschirr u. A.
	b) Aufpressen des letzteren	2) in der Wärme (sog. Plattirung). 3) in der Kälte (Vergolden auf kaltem Wege).
II. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen, durch Wärme aus einer Verbindung abgeschiedenen	......	4) Vergolden und Versilbern mit Gold- bezhgw. Silberamalgam (Feuervergoldung und -Versilberung).
III. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen, durch chemische Umsetzung aus einer Verbindung abgeschiedenen	......	5) Verzinnen mittelst einer Lösung von Zinn in Weinstein (Weisssud). 6) Versilbern und Vergolden mit Silber- bezhgw. Goldlösungen (Versilbern und Vergolden auf nassem, Versilbern auf kaltem Wege).

IV. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen durch den galvanischen Strom aus einer Verbindung abgeschiedenen	7) galvanische Versilberung, Vergoldung u. s. w.

Bei der Plattirung werden neuerdings meistens dickere, dadurch theuere, aber in diesem Falle auch sehr haltbare Ueberzüge erzeugt. Das Verfahren auf galvanischem Wege ist billiger, das Metall kann auf jeder beliebigen Form niedergeschlagen werden, liefert aber auch nie so fest haftende Beläge wie die Plattirung. Die Verfahren der Ueberziehung mit durch chemische Umsetzung abgeschiedenem Metall sind am einfachsten, liefern aber den am wenigsten haltbaren Belag. — Stets ist eine vollständig reine (von Oxydschicht freie) Oberfläche Bedingung für die Bildung eines dauerhaften Ueberzuges.

Im grossen Maassstabe wird nur das Verzinnen von Eisenblech und Kupfergeschirr (1), das Verzinnen kleiner, messingener Gegenstände (Stecknadeln, Haken u. s. w.) (5), das Versilbern und Vergolden durch Aufpressen (Plattirung) (2), und durch den galvanischen Strom (7) ausgeführt.

1. Verzinnen von Eisenblech und Kupfer. — a) Verzinnen von Eisenblech. Eisen kann nur als Schmiedeeisen verzinnt werden. Gusseisen muss man erst oberflächlich entkohlen. Man verzinnt meistens nur Blech (Weissblech). Die Eisenbleche (Schwarzbleche) werden mit verdünnter Schwefelsäure von Oxydschicht befreit (gebeizt), dann zum Schutz gegen Oxydation während des Vorganges in schmelzenden Talg getaucht, darauf in geschmolzenes Zinn. Man befreit sie vom Ueberschuss desselben und reinigt sie mittelst Kleie. Das zum Verzinnen des Eisens bestimmte Zinn wird neuerdings wohl, um es härter und strengflüssiger zu machen, mit ($^1/_{16}$) Nickel und etwas Eisen legirt. (Bady und Lammatsch.) Eine Legirung von 45 Th. Zinn, 25 Th. Zink und 30 Th. Blei soll das Blech besonders widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Witterung machen. [Die perlmutterartigen Zeichnungen auf Weissblech (Moiré metallique) zeigen eine Krystallisation von Zinn auf dem Eisen, dieselbe wird erst durch Beseitigung der obersten Zinnschicht (Behandlung des Bleches mit schwacher Säure) blosgelegt.]

Entzinnung von Weissblechabfällen. Weissblechabfälle lassen sich des Zinngehaltes (5—9 Proc.) wegen nicht wie andere Schmiedeeisenabfälle unmittelbar wieder

einschmelzen. — Man entzinnt sie und gewinnt dadurch gleichzeitig das werthvolle Zinn wieder.

α) Nach Künzel: Die Abfälle werden in mit Salzsäure (30 Proc.) und Salpetersäure (33 Proc.) angesäuertem Wasser bis zur Auflösung des Zinns ($^1/_2$ - $^3/_4$ Stunden) ausgekocht. Aus der Lösung setzt sich beim Erkalten das im Zinn enthalten gewesene Blei als Bleichlorid ab. Nachdem dies geschehen, fällt man das Zinn durch Zinkabfälle als Schwamm, wäscht denselben und löst ihn behufs Darstellung von Zinnsalz in Salzsäure. Die Rückstände von Eisen werden am besten mit Drehspähnen von grauem Roheisen (im Verhältniss 2 : 5) im Kupolofen umgeschmolzen. β) Nach Seeley werden die Abfälle in eisernen oder mit Blei ausgekleideten, verschlossenen Behältern systematisch mit trockenem Chlorgas behandelt, worauf man das wasserfreie Zinnchlorid und überschüssige Chlorgas durch erwärmte und getrocknete Luft verdrängt. — Auch dampfförmige Salzsäure (Moulen und Dollé), ursprünglich Salzsäure und Natriumnitrat, sind zum Lösen angewendet worden. Das Zinn wird dann durch Kalkhydrat gefällt.

b) Verzinnen von Kupfer. Das sorgfältig gereinigte Kupfer wird soweit erhitzt, dass das Zinn darauf schmelzen kann, dann mit Salmiak oder Colophonium zum Schutz gegen die atmosphärische Luft und zur Fortnahme der gebildeten Oxydschicht versehen und darauf das Zinn mittelst Werg auf der Fläche zerrieben.

Galvanisirtes Eisen ist verzinktes Eisen (durch Eintauchen der Bleche in geschmolzenes Zink erhalten). Es wird seiner grossen Dauerhaftigkeit wegen besonders für Bauarbeiten, übrigens auch zur Herstellung von Hausgeschirr und dergl. verwandt.

2. Versilbern und Vergolden durch Aufpressen in der Wärme (Plattirung, namentlich zum Versilbern angewandt). Diesem Verfahren werden nur kupferne oder bronzene, in neuerer Zeit auch neusilberne Gegenstände unterworfen; andere müssen erst verkupfert werden. Beim Versilbern übergiesst man die sorgfältig gereinigte Kupfer-, Messing- oder Neusilberplatte mit Silbernitratlösung, um wenig Silber zum Anhaften der Silberplatte auf dem Kupfer niederzuschlagen, legt dann eine dünne Silberplatte auf, glüht nun, presst und walzt dann das Plattenpaar unter starker, durch die Reibung erzeugter Wärme aneinander fest. Beim Vergolden sowie beim Versilbern von Draht ist die Vermittelung durch Nitrat nicht erforderlich. Man giebt die Silber-, bzhgw. Goldschicht ein Vierzigstel bis ein Zehntel der Dicke von der belegten Platte. [Cl. Winkler hat sehr richtig vorgeschlagen, die Dicke der Versilberung bezhgw.

Vergoldung wie bei Silber- und Goldwaaren zur Sicherung des Publikums anzuaichen.)

Talmigold besteht aus einer Legirung von 89,88 Proc. Kupfer und 9,32 Proc. Zink, welche mit 1 Proc. Gold belegt ist.

3. Vergolden durch Aufpressen in der Kälte (auf sog. kaltem Wege). Mit Goldlösung imprägnirte und zu Zunder verbrannte Leinwandläppchen (Goldzunder) werden mittelst eines mit Kochsalzlösung befeuchteten Korkes auf die Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes (Silber, Kupfer, Messing) gerieben. Versilbert wird in dieser Weise nicht.

Holz Stein, Gyps und dergl. vergoldet man durch mechanische Befestigung von Blattgold. — Auch Eisen- und Stahlwaaren (z. B. Säbelklingen, Gewehrläufe) werden an den zu vergoldenden Stellen matt geätzt, erhitzt, mit Blattgold belegt und mit dem Polirstahl behandelt.

4. Versilbern oder Vergolden mit Amalgam (sog. Feuerversilberung und Vergoldung), meistens für Vergolden von Silber, seltener zum Versilbern von Bronze oder Messing angewandt. Auf den sorgfältig mit Kochsalz und Weinstein gereinigten Gegenstand wird, je nachdem man vergolden oder versilbern will, Gold- oder Silber-Amalgam mit Hülfe von Quecksilbernitrat aufgerieben und nun das Quecksilber über schwachem (Kohlen-) Feuer abgeraucht. Statt des Amalgams kann man auch ein Gemisch des gefällten Metalles mit 4 Theilen Salmiak, 4 Theilen Kochsalz und $^1/_4$ Theil Quecksilberchlorid verwenden. Die Vergoldung wird polirt oder durch Aetzen des Goldes mit Chlor mattirt. Das letztere geschieht durch Erhitzen des vergoldeten Gegenstandes mit einer Schmelze von Salpeter, Alaun und Kochsalz. Um der Vergoldung das röthliche Aussehen der Kupferkarätirung zu geben, reducirt man auf derselben Kupferoxyd, wobei sich das Kupfer mit dem Golde legirt. Man taucht zu diesem Zweck den vergoldeten Gegenstand in ein Gemenge von Grünspan, Wachs, Bolus, Alaun (Glühwachs) und verbrennt das Wachs über Kohlenfeuer.

5. Verzinnen mittelst einer Lösung von Zinn in Weinstein (Weissud, Zinnsud). Kleine messingene Gegenstände (z. B. Stecknadeln, Haken u. A.) werden in einem verzinnten Kessel mit Zinnkörnern und einer Lösung von Weinstein einige Stunden lang gekocht und dann mit Kleie abgerieben (Weissud, Zinnsud).

6. Versilbern und Vergolden mittelst einer Silber- bzghw. Goldlösung. Auch hier müssen nicht kupferne oder nicht aus Kupferlegirungen bestehende Gsgenstände erst verkupfert werden.

a) **Versilbern.** *α) Auf sog. nassem Wege.* Die Gegenstände werden etwa 1/4 Stunde lang in einer siedend heissen Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz und 1/4 Theil Silberchlorid behandelt (der Ueberzug ist schön, aber dünn). *β) Auf sog. kaltem Wege.* Gleiche Theile Silberchlorid, Kochsalz, 2/3 Theile Kreide und 2 Theile Pottasche oder 1 Theil Silbernitrat und 3 Theile Kaliumcyanid oder Silberchlorid und Kaliumcyanid rührt man mit Kreide und Wasser zu einem Brei an und reibt sie auf den zu überziehenden Gegenstand. Das Verfahren wird zur Versilberung von Thermometerscalen und Kreistheilungen verwandt. Die Mischung ist sehr geeignet zum Putzen versilberter Sachen.

b) **Vergolden.** Das Bad bildet entweder eine siedende Lösung von Goldchlorid und Kalium- oder Natriumcarbonat, neuerdings auch -Pyrophosphat, oder der Gegenstand wird in eine siedende Goldcyankaliumlösung getaucht und der Vorgang, wenn nöthig, durch Hineinhalten eines Zinnstäbchens, also durch Erzeugung eines galvanischen Stromes, unterstützt.

7. Versilbern und Vergolden auf galvanischem Wege (Galvanostegie). Der elektrische Strom besitzt die Eigenschaft, aus gewissen Metallsalzlösungen (besonders der Vitriole und der Kaliumcyaniddoppelsalze) das Metall auszuscheiden und auf eingelegten Metallgegenständen in fest zusammenhängender Form niederzuschlagen. War der betreffende Gegenstand mit Fett oder Graphit bestrichen, so lässt sich der Metallniederschlag — eine treue Wiedergabe der Form des eingelegten Gegenstandes — abheben (Galvanoplastik), im anderen Falle haftet er darauf als fester Ueberzug (galvan. Vergoldung, Versilberung u. s. w.). — Zu galvanoplastischen Abdrücken ist am geeignetsten das Kupfer, welches man immer in Gestalt von Kupfervitriol anwendet. Zum Ueberziehen eignen sich am besten die Kaliumcyaniddoppelverbindungen der betreffenden Metalle. Man verwendet die letzteren (alkalische Bäder), um unvermeidliche dünne Fettschichten unschädlich zu machen und weil keine

Säure frei wird, welche die Metalle angreifen könnte. Es sind auf diesem Wege selbst Legirungen übertragbar. — Man bedient sich der Bunsenschen Batterie oder wegen der grossen Gleichmässigkeit des Stromes meistens der Smeeschen: einer von amalgamirtem Zink umgebene Silberplatte, welche, um sie rauh zu machen und dadurch dem Wasserstoff die Möglichkeit zu nehmen, fest anzuhaften und die Platte zu umschliessen, verplatinirt wird. — Zum Verkupfern braucht man mehr Elemente als zum Vergolden, zu diesem mehr als zum Versilbern und zum Verbleien. — Die Menge des abgeschiedenen Metalles hängt von der Quantität des elektrischen Stromes, die Qualität der Abscheidung von der Intensität des Stromes ab. Die Anode muss stets grösser als die Kathode sein. — Durch Annäherung von Anode und Kathode wird die Abscheidung beschleunigt.

A. **Versilbern und Vergolden** (am meisten ausgeführt). Zink, Zinn und Stahl müssen vor dem Versilbern oder Vergolden verkupfert werden. In die Kaliumcyanidgold- bzhgw. Silberlösung (1 Th. Gold- oder Silbercyanid, 10 Th. Kaliumcyanid und 100 Th. destillirtes Wasser) werden die zu überziehenden, durch Natriumhydroxyd sehr sorgfältig von Fett gereinigten Gegenstände, verbunden mit dem negativen Pol einer Batterie (Kathode), eingehängt. Der positive Pol (Anode) ist mit einem dem Gegenstande gegenüber befestigten Platinblech verbunden, besser noch mit einem solchen aus eben dem Metall, welches niedergeschlagen werden soll. Die Lösung bleibt dann stets constant, indem sich ebensoviel Metall von der Anode löst, als durch den Niederschlag auf die Kathode der Lösung entzogen wird. Schon nach wenigen Minuten ist ein Ueberzug zu erkennen. Dadurch, dass man die Gegenstände von Zeit zu Zeit aus dem Bade heraushebt und wägt, wird die Dicke desselben controlirt. [Die versilberten Gegenstände werden neuerdings häufig mit Palladium überzogen, um gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschützt zu sein.]

In demselben Apparate können versilberte Gegenstände entsilbert werden. [Sollen solche neu versilbert werden, so muss die alte Schicht erst vollständig beseitigt sein.] — Man hängt den Gegenstand einfach am positiven Pol (als Anode) in das Bad, bis alles Silber abgelöst ist. Soll er neu versilbert werden, so wird er nun einfach mit dem negativen Pol (der Kathode) verbunden.

B. **Zum Verkupfern** dient wie beim Versilbern und Vergolden das Kaliumkupfercyanid oder eine Lösung von Kupfersulfat (350 Gr.), Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat, 1500 Gr.), Aetznatron (400—500 Gr.) in 10 Liter Wasser. — Ebenso lässt sich Messing übertragen.

C. **Vernickeln.** Ein Nickelüberzug giebt dem (eisernen oder stählernen) Gegenstande eine schöne, wiesse Farbe, schützt

ihn vor Oxydation und indem er ihm womöglich noch grössere Härte verleiht, auch vor Abnützung. Man verwendet die Vernickelung für Handfeuerwaffen, Maschinentheile, Schlösser, Schlüssel, Kaminverzierungen, Hausgeräthe u. A. Bedingung für das Gelingen des Verfahrens ist die stete Neutralität des Nickelbades. Dem genügt allein eine bei 20—25° C. gesättigte Lösung von reinem Nickelammonsulfat. Diese ergänzt sich regelmässig durch das an der Anode befestigte reine Nickel. Man giebt letzterem zur Beschleunigung des Verfahrens eine möglichst grosse Oberfläche und vermeidet Temperaturänderungen, namentlich Erniedrigung derselben, damit kein Nickelsalz auf dem zu überziehenden Gegenstande auskrystallisire. Da das käufliche Nickel in der Regel Kupfer enthält, welches den Niederschlag weniger glänzend, grau bis grauschwarz macht, so stellt man neuerdings die Lösung (und erhält dabei spiegelglänzende, weisse, sehr haltbare Ueberzüge) folgendermaassen dar*): 15,62 Gr. Nickel werden in Königswasser gelöst, die Lösung dampft man zum Brei ein und löst diesen in 500 Gr. Aetzammoniak. Die gleiche Nickelmenge, in derselben Weise gelöst und eingedampft, wird in 500 Gr. Wasser, welches 62,48 Gr. Kaliumcyanid enthält, gelöst. Beide Flüssigkeiten vereinigt man. Ein grösserer Salmiakgehalt macht den Niederschlag grauer, ein grösserer von Kaliumcyanid weisser.

D. **Verzinkt und verzinnt** wird selten auf galvanischem Wege. Beim Verzinken von Eisen benutzt man ein Zinksulfatbad, als Medium Natronlauge oder Zinnchlorür. An den positiven Pol kommt der eiserne Gegenstand, an den negativen die Zinnstange.

Um mit gestochenen Kupferplatten eine grössere Anzahl von Abdrücken machen zu können, überzieht man dieselben mit einer dünnen Eisenschicht (verstählt sie). Man ermöglicht dadurch mehr als zehnmal so viel Abzüge (5000—15000): In einem Eisenvitriol-Salmiakbade wird die zu verstählende Platte am negativen Pol befestigt, am positiven befindet sich eine Eisenplatte. In 5 bis 15 Minuten ist der Process beendigt.

Galvanoplastik. Galvanische Vervielfältigung von Bildsäulen, Denkmälern u. s. w., Herstellung für Formen in der Schriftgiesserei, Stereotypplatten, Vervielfältigung von Holzschnitten. [Jedes Sandkörnchen in dem Papier, auf dem direct ein Abdruck des Holzschnittes hergestellt werden soll, verletzt den Holzklotz. Metallabgüsse sind nicht schön und werden rasch abgenützt.] Das Verfahren ist von Jacobi in Petersburg und von Spencer in Liverpool erfunden.

Die Form (Matrize) darf nicht von der Vitriollösung angreifbar sein, sie wird meistens aus Guttapercha (oder Gyps) gefertigt, in letzterem Falle mit Paraffin oder Stearin getränkt und stets durch Einreibung mit Graphit leitend gemacht.

Für kleine Abdrücke erzeugt man den galvanischen Strom unmittelbar in dem Zersetzungsgefässe, für grössere Gegenstände mit Hülfe einiger Elemente. Der Strom darf, um den Niederschlag

*) Nach F. X. Schmidt: Chemie für Metallarbeiter.

fest zusammenhängend zu erhalten, nicht zu stark sein (so dass Wasser zersetzt wird). Die Matrize wird als Kathode (negativer Pol) eingelegt oder eingehängt, als Anode (positiver Pol) dient ein Kupferblech, von dem sich in eben dem Maasse Kupfer löst, als solches auf der Matrize niedergeschlagen wird. Je mehr die Anode in Form und Grösse der Kathode ähnlich ist, so dass die Abstände beider überall ziemlich gleich sind, um so gleichmässiger und schöner wird der Niederschlag.

Der **galvanische Strom** wird in ähnlicher Weise noch zu einer Reihe technischer Ausführungen (Galvanotechnik) benutzt. Man kann z. B. eine Zeichnung, welche in eine mit Wachs überzogene Kupfertafel in der Weise eingeritzt ist, dass die Tafel an den gezeichneten Stellen bloss erscheint, dadurch in das Kupfer einätzen, dass man die letztere in einem galvanoplastischen Zersetzungsapparate als Anode aufhängt. Als Kathode dient eine gewöhnliche Kupferplatte, die das Kupfer aufnimmt, welches an den blosgelegten Stellen der mit Wachs überzogenen Tafel gelöst wird. — Nach Wagner wird neuerdings von einem Verfahren (Photo-Galvanographie) vielseitige Anwendung gemacht, welches darin besteht, dass ein durch verschiedene (?) Behandlungen erhöhtes, in Collodium entwickeltes Silberbild galvanoplastisch auf eine Kupferplatte übertragen und diese dann zum Druck benutzt wird.

Metallfärbung. Messing, Bronze, Eisen werden dadurch braun, blau, carmin, gold-, kupferfarben gefärbt, dass man Bleisulfid in mehr oder weniger dicker Schicht (dadurch entstehen die verschiedenen Farbentöne) auf ihnen niederschlägt. Eine Lösung von 42,5 Th. Natriumhyposulfit in 450 Th. Wasser wird mit einer solchen von 45,5 Th. Bleizucker in 225 Th. Wasser gemischt und auf 88—93 ^{0} C. mit dem zu färbenden Metalle erwärmt. Eisen wird dabei stahlblau, Zink braun. — Silbergegenständen giebt man in neuerer Zeit einen schwarzen oder braunen Ton (oxydirtes, galvanisirtes Silber) dadurch, dass man auf ihnen eine dünne Schicht im ersten Falle von Silbersulfid, im zweiten von Silberchlorid erzeugt. Das erstere erreicht man durch Eintauchen des Gegenstandes in eine Kaliumsulfidlösung, das letztere in eine solche von Kupfersulfat und Salmiak. — Gold erhält eine rothe Färbung dadurch, dass man dasselbe in Glühwachs (Wachs, Bolus, Grünspan und Alaun) eintaucht und dann über einem Kohlenfeuer langsam abbrennen lässt (aus dem Grünspan wird Kupfer reducirt und dem Golde legirt). — Dadurch, dass Bleisuperoxyd in sehr dünnen Schichten auf vergoldete Gegenstände (von Kupfer, Messing, Tombak, Bronze) galvanisch niedergeschlagen wird, schimmern dieselben in Regenbogenfarben. Eine solche Schicht wird dadurch erzeugt, dass man in einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali als Kathode die betreffenden Platte, als Anode ein Platinblech aufhängt.

VII. Die bei der Metallgewinnung erhaltenen Nebenproducte.

Von den in der Metallurgie gewonnenen Nebenproducten (Hüttenfabrikaten) wird Schwefelsäure (bei der Verarbeitung des Schwefligsäureanhydrids gewonnen) im Abschnitt Schwefelsäure, die Smalte oder Blaufarbenglas (bei der Verarbeitung der Kobalterze gewonnen) im Abschnitt Farbstoffe, die Industrie der Arsenikalien und Vitriole (Eisen- und Kupfervitriol) auf den zunächst folgenden Blättern beschrieben.

A. Die Arsenikalien *).

1. Arsen.

Erzeugnisse und Verwendung. Arsen, Fliegenstein, Cobaltum, As. Arsen wird nur in beschränktem Umfange gewonnen. Es kommt in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Krusten in den Handel und wird verwandt: 1) zur Darstellung der für die Schrotfabrikation erforderlichen Bleilegirung (S. 265), 2) zur Extraction des Nickels aus Erzen, 3) zu Weissfeuer (indisches Feuer), 4) als Fliegengift (Fliegenstein) u. A. Das Kg. kostet 0,72 M.

Rohstoff. Arsenhaltige Erze. Besonders arsenreich sind 1) Arsenkies, $FeS_2, FeAs_2$; findet sich auf Gängen und Lagern mit anderen Erzen (Harz, Erzgebirge, Schlesien, Ungarn, Siebenbürgen, Cornwall u. A.). 2) Arsenikalkies,

*) Ausführlich in Hofmanns Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w.

Fe_4As_6; auf Gängen und Lagern am Harz, in Schlesien, Kärnthen, Steyermark u. A. 3) (Seltener) gediegenes Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein, Näpfchenkobalt); auf Gängen mit Silber-, Blei-, Kobalt- und Nickelerzen im Harz, Erzgebirge, Siebenbürgen u. A.

Fabrikation. Arsenkies, seltener Arsenikalkies, auch gediegenes Arsen (weil zu unrein), werden der Sublimation unterworfen ($FeS_2, FeAs_2 = 2As + 2FeS$ oder $Fe_4As_6 = 4As + Fe_4As_2$).

In Freiberg (Muldnerhütten) erhitzt man Arsenkies (mit 35 Proc. Arsen) in thönernen Röhren oder Muffeln, die doppelreihig in einem Galeerenofen liegen und mit Blechvorlagen zum Auffangen des sublimirenden Arsens versehen sind. Die Rückstände werden weiter verhüttet (S. 253).

2. Arsenigsäureanhydrid.

Erzeugnisse und Verwendung. Arsenigsäureanhydrid, weisser Arsenik, Rattengift, As_2O_3, kommt als krystallinisches, weisses Arsenmehl oder Giftmehl und als amorphes, dichteres, farbloses oder gelbliches, fast durchsichtiges Arsenglas in den Handel. Das letztere wird allmählig krystallinisch, dabei undurchsichtig, porcellanartig. [Arsenmehl löst sich in 355 Theilen, Arsenglas in 108 Theilen Wasser.] Arsenigsäureanhydrid wird 1) (in grösster Menge) zur Darstellung von Arsensäure für die Anilinfarbenfabrikation (s. u.), 2) in der Glasfabrikation (als Entfärbungsmittel), 3) zur Darstellung des Schweinfurter Grüns und anderer Arsenkupferfarben, 4) in der Kattundruckerei, 5) beim Ausstopfen der Thiere (als Antisepticum) u. A. verwandt. **Statistik.** Die Production betrug in Freiberg 1872 390 T. Arsenmehl und 260 T. Weissglas, im Erzgebirge 100 T. Arsenmehl. Die Tonne kostet 300—370 M.

Rohstoff. 1) Arsen- und Schwefelarsenmetalle enthaltende Erze, bei deren Verhüttung Arsenigsäureanhydrid als Nebenproduct gewonnen wird, (namentlich der Flugstaub aus Rostöfen mit 75 Proc. As_2O_3.) Am arsenreichsten sind Arsenkies $FeS_2, FeAs_2$ und Arsenikalkies Fe_4As_6 (s. Arsen). 2) Die arsensäurereichen Rückstände von der Anilinfarbenfabrikation (s. d.).

Fabrikation. 1) Aus *Arsenerzen* wird Arsenmehl

stets als Nebenproduct beim Rösten derselben durch Verdichtung der gebildeten Arsenigsäureanhydriddämpfe in langen Canälen (Giftfängen) oder Thürmen (Giftthürmen) gewonnen. In Freiberg lässt man den Vorgang in 900 Kg. fassenden Flammöfen mit Koksgasfeuerung stattfinden, das Giftmehl wird in 225 M. langen Condensationscanälen verdichtet. — Arsenglas stellt man durch Sublimation des Arsenmehls in gusseisernen Kesseln bei so hoher Temperatur dar, dass das Sublimat zu erweichen beginnt. Ein Graphitgehalt der Kessel bewirkt Reduction zu Arsen und in Folge dessen Dunkelfärbung des Arsenglases.

2) Aus den *Rückständen von der Anilinfarbenfabrikation* (Regeneration der Rückstände) gewinnt man Arsenigsäureanhydrid: a) durch Fällen der Arsensäure mittelst Kalk als Calciumsalz, Trocknen und Calciniren des Niederschlages mit Kohle (Tabourin und Lemaire) oder b) durch Calciniren der Rückstände direct (Randu & Co.). In beiden Fällen wird Arsen verflüchtigt, zu Arsenigsäureanhydrid verbrannt und in Giftfängen verdichtet. c) Durch Destillation der Rückstände mit concentrirter Salzsäure (Kochsalz und Schwefelsäure) wird Arsenchlorür verflüchtigt und aus dem Destillat zum grössten Theil durch Wasser als Arsenigsäureanhydrid gefällt (Bolley).

Nach Stopp gewinnt man gleich Arsensäure. Die Rückstände werden erst mit Salzsäure ausgezogen, die Lösung darauf mit Soda gesättigt und mit Kalk gefällt. Den Niederschlag erhitzt man mit Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei schwerlöslicher Gyps und lösliche Arsensäure gebildet wird.

3. Arsensäure.

Erzeugnisse und Verwendung. Arsensäure, $AsO(OH)_3$, weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, wird (in grösstem Umfange) zur Dartellung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin, ferner in der Zeugdruckerei (statt Weinsäure) verwandt. **Statistik.** Die Preise der Arsenikalien sind durch die Nachfrage in der Anilinfarbenfabrikation noch fortwährend im Steigen begriffen. 1873 wurden im deutschen Reiche 1500 T. zu diesem Zwecke verbraucht.

Rohstoff. Arsenigsäureanhydrid. Salpetersäure bezhgw. Königswasser.

Fabrikation. Arsenigsäureanhydrid wird mit Salpetersäure oder Königswasser zur Trockne eingedampft.

4. Arseniate.

Erzeugnisse und Verwendung. Kaliumhydroarseniat, $AsO.OK(OH)_2$, und Natriumhydroarseniat, $AsO.ONa(OH)_2$. Dieselben werden namentlich an Stelle des Kuhkothes zum Befestigen der Beizen, als Enlevagen und Reservagen im Zeugdruck und in der Zeugfärberei (s. d.), ferner zur Herstellung des Fliegenpapiers u. A. verwandt.

Rohstoff. Arsenigsäureanhydrid, Kalium- bezhgw. Natriumnitrat und -hydroxyd.

Fabrikation. Arsenigsäureanhydrid wird mit Kalium- bezhw. Natriumnitrat und dem entsprechenden Alkalihydroxyd geglüht. [Um dabei die Verflüchtigung von Arsenigsäureanhydrid zu vermeiden, löst man am besten (Higgins) dasselbe zuerst in dem betreffenden Hydroxyd und trocknet die Lösung dann ein, oder man leitet Chlor in die salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid, bis dies vollständig oxydirt ist (bis eine Probe nach erfolgter Neutralisation kein Kaliumpyrochromat mehr grün färbt). Die Salzsäure wird alsdann abdestillirt, wobei die Arsensäure als Rückstand bleibt. — Auch durch Glühen von Bariumarsenit an der Luft und Zersetzung des dadurch gebildeten Arseniats mit Schwefelsäure oder Sulfaten lässt sie sich für diesen Zweck darstellen.]

5. Realgar*).

Erzeugnisse und Verwendung. Realgar, rother Arsenik, Rubinschwefel, Arsenikrubin, Rauschroth, Rothglas, As_2S_2, mit 75 Proc. Arsen, 25 Proc. Schwefel. Es wird zu Schiffsbauzwecken, in der Weissgerberei mit Kalk zum Enthaaren der Häute, zu Weissfeuer (24 Salpeter, 7 Schwefel, 2 Real-

*) Die künstlich dargestellten Realgar und Auripigment des Handels stellen nie die reinen Verbindungen, wie sie natürlich vorkommen (As_2S_2 und As_2S_3), dar, sondern sind häufig „nichts anderes, als ein durch mehr oder weniger Arsensulfid gefärbtes Arsenigsäureanhydrid“ (Cl. Winkler).

gar) u. A. verwandt. **Statistik.** Die Production in Freiberg betrug 1872 80 T., der Preis für die Tonne 1,05 M.

Rohstoff. Arsenkies ($FeS_2, FeAs_2$), s. o., und Schwefelkies (FeS_2) enthaltende Erze.

Fabrikation. Arsen und Schwefel werden in der Regel nicht als solche, sondern in Gestalt geeigneter Erze (Arsen- und Schwefelkies) der Sublimation unterworfen.

In Freiberg gattirt man Arsenkies und Schwefelkies auf einen Gehalt von 15 Proc. Arsen und 26—28 Proc. Schwefel und sublimirt in Röhren zu 30 Kg. Erz, die zu je 12 in einem Ofen liegen. Das Sublimat wird mit mehr oder weniger Schwefel, bis die gewünschte Farbe eingetreten ist, umgeschmolzen (geläutert) und in luftdicht verschlossenen Gefässen erkalten gelassen. Der Rückstand geht in die weitere Verhüttung.

6. Auripigment.

Erzeugnisse und Verwendung. Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelbes Schwefelarsen, Gelbglas, As_2S_3 *). Es wird zur Reduction von Indigo, in der Weissgerberei zum Enthaaren der Häute und als gelbe Farbe (Königsgelb) verwandt. Da die Nachfrage keine der Gewinnung entsprechende ist, so verarbeitet man das Gelbglas theilweise auf Arsenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid (durch Rösten) **Statistik.** Die Production betrug 1872 in Freiberg 60 T., der Preis für die Tonne 0,75 M.

Rohstoff. 1) Arsenhaltige Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff (Hauptrohstoff). 2) Arsenigsäureanhydrid und Schwefel.

Fabrikation. 1) In grösster Ausdehnung: als Nebenproduct beim Reinigen von Arsenigsäure enthaltender Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff (s. d.); 2) durch Zusammenschmelzen von Arsenigsäureanhydrid mit 2 Proc. Schwefel und Sublimiren der Masse ($2 As_2O_3 + 9 S = 2 As_2S_3 + 3 SO_2$).

---

*) S. Anmerkung auf der vorhergehenden Seite.

B. Die Vitriole.

7. Eisenvitriol.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrosulfat: $SO_2 . O_2Fe, 7 H_2O$, kommt in Gestalt von heller oder dunkler meergrünen Krystallen in den Handel. Er ist häufig durch Arsen-, Kupfer-, Zinn-, Zink-, Mangan-, Aluminium-, Calcium-, Magnesiumsalze verunreinigt, mitunter, um die rasche Oxydation zu vermeiden, mit einer dünnen Dextrin- oder Zuckersyrupschicht überzogen. Der Eisenvitriol sowie seine Lösung werden durch atmosphärischen Sauerstoff unter Abscheidung von basischem Oxydsalz, zuletzt von Eisenhydroxyd und Bildung von neutralem Oxydsalz zersetzt: $6 SO_2 . O_2Fe + 3 O + 3 H_2O = 2 Fe(OH)_3 + 2 (SO_2)_3 O_6 Fe_2$. Die Krystalle wie die Laugen sind dadurch häufig gelb bis braungelb gefärbt. Er hält sich am besten, wenn er aus etwas saurer Lösung krystallisirt ist, gut abgetrocknet und in trockener Luft aufbewahrt wird. Die Krystalle verwittern. Der Eisenvitriol wird 1) als Desinfectionsmittel, 2) zur Darstellung von Farbstoffen [blauen mit Blutlaugensalz, schwarzen mit Gerbsäure (Tinte)] und zum Färben, 3) zur Reduction des Indigos in der sog. Vitriolküpe u. A. verwandt. Als **Nebenproduct** gewinnt man mitunter aus den eingedampften Laugen sich absetzendes, sehr basisches Eisensulfat: Caput mortuum, Colcothar, welches (s. Vitriolöl) als rothe Anstrichfarbe (Englischroth) oder als Polirmittel (besonders für Spiegel) Verwendung findet.

Eisenvitriol wird auch 1) (im grössten Umfange) bei der Verarbeitung der Alaunerze, 2) bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Schwefelsäure behufs Reinigung der englischen Schwefelsäure von Arsen, 3) bei der Kupfervitriolgewinnung, 4) durch Rösten der Kiesabbrände, 5) Auslaugen von natürlichem Vitriol, 6) Auflösen von Eisenabfällen oder sehr reinem Erz (Spatheisenstein) in Schwefelsäure (zur Erzeugung besonders reiner und schöner Farbentöne in der Färberei) dargestellt.

Rohstoffe. Eisensulfatlaugen, welche innerhalb metallurgischer (und anderer) Processe gebildet werden, z. B. bei der Goldscheidung durch Affination, in der Silber-

gewinnung nach Ziervogel oder mittelst Schwefelsäurelaugerei.

Fabrikation. Die Laugen werden erforderlichenfalls durch Eisenabfälle annähernd neutralisirt, darauf concentrirt und krystallisiren gelassen. Die Krystalle reinigt man in der Regel durch Umkrystallisation.

Der an eingestellte Stäbe sich absetzende „Traubenvitriol" ist schöner krystallisirt, als der am Boden und an den Wänden sich abscheidende „Tafelvitriol".

8. Kupfervitriol.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol, $SO_2 . O_2Cu, 5 H_2O$, kommt in schönblauen Krystallen, mit Eisen-, zuweilen auch mit etwas Zinkvitriol verunreinigt in den Handel. Er dient 1) als Rohstoff für die Darstellung der meisten Kupferfarben (Schweinfurtergrün), 2) in Amerika zur Silbergewinnung auf nassem Wege (s. d.), 3) in der Zeugfärberei und Druckerei, 4) in der Galvanoplastik und zum galvanischen Verkupfern, 5) in der elektrischen Telegraphie, 6) zum Conserviren von Holz und Thierbälgen, 7) in der Medicin (wenig), 8) zum Beizen des Saatkornes (namentlich des Weizens), um das „Brandigwerden" zu verhüten u. A. **Nebenproducte.** In der Regel Eisenvitriol (s. d.) und aus Kupfer- und Eisenvitriol bestehender gemischter Vitriol (Doppelvitriol). — Salzburger Vitriol (Doppeladler) enthält 76 Proc. Ferrosulfat; admonter Vitriol 83 Proc., doppeladmonter 80 Proc.

Rohstoff. In grösstem Umfange: kupfer-, silber- und goldhaltige Hüttenproducte, vorwiegend Schwarzkupfer, Kupferstein und Kiesabbrände, aus denen der Vitriol als Nebenproduct bei der Silbergewinnung und Goldscheidung erhalten wird. In geringerem Umfange: (natürliche Cementwässer), Kupferabfälle, Kupfersulfid enthaltende Producte wie geschwefelte Kupfererze, Kupfersteine, aus Kupferlösungen gefälltes Kupfersulfid, ferner kupferoxydhaltige Abfälle (Kupferasche, todtgerösteter Kupferstein) u. A.

Fabrikation. Uebersicht. Stets wird zunächst eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, aus der man dann den Vitriol durch Concentration und Krystallisation gewinnt.

Ausführung. *Darstellung einer Kupfervitriollösung.* Bei der Behandlung silberhaltiger Kupfergranalien behufs

Silbergewinnung (s. Metallurgie) mit 70° C. warmer Schwefelsäure von 30° B. (Borchers) bei Luftzutritt wird das Kupfer unter Bildung von Vitriol gelöst, $Cu + SO_2(OH)_2 + O = SO_2.O_2Cu + H_2O$, das Silber bleibt zurück. — Das gleiche Ergebniss hat die denselben Zweck verfolgende Behandlung von Schwarzkupfer (Freiberg) mit kochender Schwefelsäure von 49—50° B., $CuO + SO_2(OH)_2 = SO_2.O_2Cu + H_2O$. — Aus der bei der Silbergewinnung im Mansfeldischen nach Ziervogel (s. d.), sowie bei der Goldscheidung durch Affination (s. d.) entstehenden Silbervitriollauge wird das Silber durch Kupfer gefällt und dadurch eine Kupfervitriollösung gewonnen.

Die Fabrikation aus Kupfer gleicht der aus silberhaltigem Kupfer. Früher wurden Kupferbleche im Flammofen mit Schwefel geglüht und dadurch in Kupfersulfür übergeführt. Dieses röstete man, wobei es in Sulfat und Oxyd überging, $Cu_2S + 5O = SO_2.O_2Cu + CuO$, behandelte es darauf, um das entstandene Kupferoxyd in Sulfat zu verwandeln, mit der dazu erforderlichen Menge Schwefelsäure und laugte die Masse mit Wasser aus. — Geschwefelte Kupfererze, reiche Kupfersteine (Nordamerika), oder aus Kupferlösungen durch Schwefelwasserstoff gefälltes Kupfersulfid (Norwegen) werden geröstet: $CuS + O_4 = SO_2.O_2Cu$, worauf man das Röstgut mit Wasser auslaugt. — Oxydische Kupferproducte werden (wie der todtgeröstete Stein in Freiberg) mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so gehen etwa vorhandenes Cobalt- und Nickeloxyd, geglühtes Eisenoxyd, sowie Arseniate und Antimoniate nur wenig mit in Lösung.

Abscheidung des Kupfervitriols aus seinen Lösungen. Diese sind fast immer eisenhaltig. Im Anfang krystallisirt aus ihnen nach der erforderlichen Concentration Kupfervitriol, darauf ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol (gemischter Vitriol), zuletzt Eisenvitriol. Man trennt die Vitriole ausschliesslich durch wiederholte Krystallisation. [Um das Eisen vollständig aus dem Kupfervitriol abzuscheiden, ist vorgeschlagen worden, in der Lösung des letzteren das Eisen durch ein Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlorkalklösung, Bleisuperoxyd, Mennige) insgesammt in Oxyd überzuführen und darauf durch Calcium- oder Kupfercarbonat zu fällen.] — Aus den letzten eisenvitriolhaltigen Laugen gewinnt man das darin noch vorhandene Kupfer durch Fällung mittelst Eisen. — Auch aus natürlichen Cementwässern (selten) wird der Vitriol so zu gute gemacht.

VIII. Fabrikation der englischen Schwefelsäure und die mit dieser in Beziehung stehenden Industrien.

1) Gewinnung des Schwefels.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Schwefel. — Derselbe kommt in den Handel 1) als Rohschwefel mit 89—96 Proc. Schwefel in Gestalt grosser Blöcke, abgestumpfter Pyramiden zu 50 — 60 Kg. oder zerschlagen in Stücken; 2) als raffinirter Schwefel in Form von Stangen oder Kuchen, auch als feines Pulver (sog. Schwefelblumen), dann aber weniger rein, schwefligsäure- und schwefelsäurehaltig und theurer. Er wird verwandt a) wegen seiner Leichtentzündlichkeit und Zähigkeit im Brennen zur Fabrikation von Schiesspulver, Zündhölzchen, überhaupt Zündrequisiten (dazu raffinirter Schwefel), b) um der Traubenkrankheit vorzubeugen, zur Schwefelung des Weinstockes. [Ein Fünftel bis ein Viertel von allem Schwefel wird hierzu verbraucht, der Ernteertrag an Wein durch diese Ausgabe um ein Zehntel bis ein Fünftel gekürzt], c) zum Imprägniren (Vulkanisiren und Hornisiren) von Kautschuk und Guttapercha, um diese elastischer zu machen, ihnen namentlich die Elasticität bei niedriger Temperatur zu erhalten, d) zum Kitten u. A., e) in grösster Menge zur Darstellung von Schwefligsäureanhydrid, um daraus Sulfite und namentlich Schwefelsäure zu fabriciren; zur Darstellung von f) Ultramarin, g) Zinnober, h) Kohlenstoffsulfid, i) Hyposulfiten und anderen Präparaten. **Statistik.** In Europa wurden 1875 etwa 375000 T. Schwefel gewonnen. Davon lieferte Italien 360000 T., Spanien 4000 T., Oestreich 3750 T., das

deutsche Reich 14500 T. (einschliesslich 5000 T. regenerirten Schwefels, s. u.), Belgien 450 T.

Rohstoff. Schwefel wird in einer die Verarbeitung lohnenden Menge geliefert.

- A. unmittelbar von der Natur
  - a) gediegen, (Schwefelerz) [in grosser Menge];
  - b) gebunden in
    - α) Sulfiden, (Erzen) [in grosser Menge];
    - β) Sulfaten, namentlich Gyps, Schwerspath [in grösster Menge];
    - γ) organischen Verbindungen, angesammelt z. B. in der Steinkohle und in den (Meeres-) Pflanzen [als Nebenproduct bei deren Verarbeitung gewinnbar].
- B. von der Industrie (als Nebenproduct)
  - c) in hüttenmännisch gewonnenen Sulfiden (Stein oder Lech);
  - d) in den bei der Soda und Pottaschegewinnung nach Leblanc erhaltenen, vorwiegend aus Calciumpolysulfiden bestehenden Rückständen.

Fabrikation. Die grösste Menge Schwefel wird aus gediegenem Schwefelerz gewonnen, weil letzteres sehr reichlich vorhanden und am bequemsten zu verarbeiten ist. Die Ausbeutung der ausgedehntesten Quelle, der Sulfate, ist wegen der Schwierigkeit, den Schwefel daraus abzuscheiden, bislang unmöglich gewesen.

Man hat die Gewinnung von Schwefel z. B. aus Schwerspath dadurch zu ermöglichen versucht, dass man den letzteren zunächst durch Kohle zu Bariumsulfid reducirte: $SO_2 . O_2Ba + C_2 = BaS + 2CO_2$, aus diesem darauf mittelst Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte: $BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$ und aus dem Schwefelwasserstoff dann den Schwefel dadurch abschied, dass man dem ersteren Schwefligsäureanhydrid entgegenführte: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$. Das Schwefligsäureanhydrid wurde entweder für sich entwickelt oder durch theilweise Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugt: $H_2S + O_3 = SO_2 + H_2O$.

Der in Gestalt von Sulfiden natürlich vorkommende (Erze) oder als ebensolcher von der Industrie gelieferte (Stein) Schwefel wird jetzt meistens (als Nebenproduct bei der Metallgewinnung) gleich in Gestalt von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation (s. d.) gewonnen. In Oestreich und Schweden werden kleine Mengen besonders von Schwefelkies und Kupferkies in der Weise auf Schwefel verarbeitet,

dass man sie in conischen, über einer Feuerung liegenden Röhren aus feuerfestem Thon erhitzt. Der Schwefel destillirt in eine mit Wasser versehene Vorlage und wird darauf durch Umschmelzen und Destillation gereinigt. Auch die bei der Leuchtgasgewinnung aus Steinkohle in der Reinigungsmasse (erschöpften Lamingsche Masse mit 40 Proc. Schwefel) erhaltene Schwefelmenge wird, falls man überhaupt den Schwefel nicht einfach ungenutzt verbrennt, auf Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation verarbeitet. [Die in London zur Darstellung von Leuchtgas jährlich verarbeitete Steinkohlenmenge enthält 10000 T. Schwefel]. — Die Gewinnung des Schwefels aus Salzpflanzenasche (Kelp), sowie die aus den Rückständen der Soda- und Pottaschefabrikation nach Leblanc siehe in den betreffenden Kapiteln.

Verarbeitung von gediegenem Schwefel.

Erzeugnisse und Verwendung. Rohschwefel und raffinirter Schwefel s. S .284.

Rohstoff. Gediegener Schwefel. Derselbe findet sich in Gängen und Ablagerungen in Gyps-, Thon- und Mergellagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen, am massenhaftesten auf Sicilien [200 Gruben, 15—20000 Arbeiter] in 30—40 Meter mächtigen Lagern, den Kalkstein und Gyps des Tertiärgebirges durchsetzend. [Nach Paradis' Berechnung würde der Schwefelreichthum Siciliens zu Ende nächsten Jahrhunderts, nach Anderen schon in 50 bis 60 Jahren erschöpft sein.] Das Gestein enthält durchschnittlich 10 —20 Proc., selten bis zu 70 oder 80 Proc. Schwefel. Es wird noch in roher Weise (Raubbau), neuerdings durch Schachtbau gefördert. — Gediegenen Schwefel liefern ferner Spanien, der Kaukasus, Aegypten [an der Küste des rothen Meeres werden monatlich 300 T. gefördert], Polen, Schlesien, Croatien, Nevada, Mexico, Californien. — Neuerdings wird er billiger als in Italien und Spanien in Island gewonnen.

Der gediegene Schwefel ist zum Theil wenigstens vulkanischen Ursprungs. Er findet und bildet sich noch jetzt in den Solfataren bei Neapel (vulkanische Krater, die Schwefel, Schwefelwasserstoff-, Schwefligsäureanhydrid- und Wasser-

dämpfe ausstossen). Die Bildung hat möglicherweise nach der Gleichung $SO_2 + 2 H_2S = 2 S + 2 H_2O$ stattgefunden.

Fabrikation. Uebersicht. Das geförderte Schwefelerz wird 1) auf Rohschwefel (mit 90—96 Proc. Schwefel) durch Ausschmelzen verarbeitet. Da wo der Schwefel sehr fein zertheilt in anderem Gestein, z. B. im Mergel vorkommt, hat man ihn auch mit Erfolg (Galizien, Italien) durch Kohlenstoffsulfid ausgezogen. 2) Ein Theil des Rohschwefels wird zur Beseitigung der in ihm enthaltenen fremden Bestandtheile, namentlich des Arsens und Selens, durch Destillation gereinigt (Raffinirung). Die Gewinnung von Rohschwefel ist am ausgedehntesten in Sicilien, die Raffinirung vorzugsweise in und bei Marseille (16 Anstalten) im Betriebe.

Ausführung. 1) *Gewinnung von Rohschwefel.* Das Ausschmelzen geschieht in Sicilien fast allgemein noch in sehr roher Weise ähnlich der Holzmeilerverkohlung bei gleichzeitiger Theergewinnung (S. 69). Weil es dort sehr an Brennstoff fehlt, wird der kleinere Theil, ein Drittel bis zwei Fünftel des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid, (welches die Umgegend belästigt), verbrannt, um dadurch die Wärme zum Ausschmelzen des grösseren Theiles zu gewinnen. —

Man bringt das nicht besonders reiche Erz mit einer Unterlage von ausgebranntem Erz in 10 M. weite, 2,5 M. tiefe, halbrunde oder halbelliptische Gruben, welche mit Gyps oder Mauerwerk ausgekleidet sind und schüttet es dann noch zu einem Haufen von der Form eines abgestumpften Kegels auf (Calcarone). Derselbe wird vor dem Inbetriebsetzen mit einer Schicht von ausgebranntem Erz bedeckt. Zur Anlage der Calcarone wählt man ein stark abfallendes Erdreich, so dass von aussen eine Verbindung mit dem unteren Theile der Grube hergestellt werden kann. In dieser Richtung wird die Sohle zum Abfliessen des Schwefels geneigt angelegt und die Oeffnung darauf mit einer Gypsmauer verschlossen. Die Entzündung geschieht durch mit Schwefel getränkte Strohbündel, welche man brennend durch zu diesem Zweck beim Einfüllen des Erzes gelassene Canäle einführt. Kleine Löcher, welche in die die untere Ausziehöffnung verschliessende Gypsmauer gebohrt sind, gestatten der Luft anfangs Zutritt. Nach einer Stunde werden alle Oeffnungen geschlossen und der Ofen sich selbst überlassen. Den dann im unteren Theile desselben sich ansammelnden Schwefel sticht man aus einem in der Gypsmauer eingebohrten Loche entweder alle 24 Stunden 2—3mal, oder einmal am Schluss des ganzen Brandes ab und lässt ihn in feuchte Formen aus Pappelholz, welche die Gestalt abgestumpfter Pyramiden besitzen und 50—60 Kg. fassen, einfliessen. Der Betrieb dauert je nach der Grösse des Calcarone 30—90 Tage. — Zum Ausschmelzen sehr reicher Erze werden viereckige, gemauerte Kammern von

2 M. Seite mit geneigtem Boden und gewölbter Verdachung, welche mit Ein- und Ausfüllöffnung versehen sind (Durand's Oefen), verwandt. Dieselben besitzen auch im unteren Theile der Vorderwand Oeffnungen zum Entzünden und Ausziehen. Der Betrieb dauert 24 Stunden. [Offene gusseiserne Kessel zum Ausschmelzen reicher Erze, wie sie häufig in Lehrbüchern beschrieben sind, haben sich nicht bewährt.] — 6 Proc. Mehrausbeute als der Calcarone, nämlich 21 Proc. liefert das Verfahren der Ausschmelzung mit gespanntem Wasserdampf. Aber der hohe Preis des Brennstoffs in Sicilien hat den Vorzug desselben noch in Frage gestellt. Das Erz wird auf kleine Wagen geladen, welche auf Schienen in grosse, horizontalliegende Cylinder von Eisenblech gefahren und hier mit Dampfdruck von 3—3,5 Atmosphären behandelt werden. Den ausgesaigerten Schwefel nimmt ein unter die Retorten geschobener Wagen auf.

2) Die *Raffinirung des Rohschwefels* besteht in der Destillation des letzteren.

Zwei in der Regel in einem Ofen nebeneinanderliegende Retorten (B, Fig. 25) empfangen den Rohschwefel aus einem Kessel (A), in welchem derselbe durch die abziehende Feuerung (a) geschmolzen wurde. Den Retorten giebt man neuerdings statt einer cylindrischen

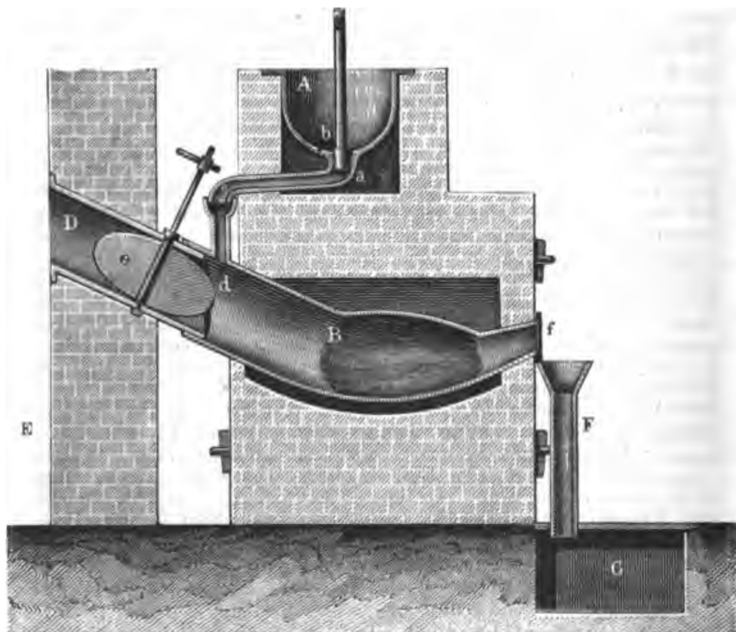


Fig. 25.

eine linsenförmige Gestalt B (Dujardin). Die Oberfläche, welche das Feuer zunächst berührt, wird auf diese Weise erheblich vergrössert und eine Verdichtung von Schwefel in den oberen Räumen vermieden. Man arbeitet dadurch weit billiger und rascher. Die Retorten werden abwechselnd (in jedesmal 4 Stunden) abdestillirt. Der Schwefeldampf gelangt aus ihnen durch d (Fig. 25) in eine grosse gemauerte Kammer, in der sich bei langsamem Betriebe, wobei die Temperatur in der Verdichtungskammer eine verhältnissmässig niedrige bleibt, Schwefelblumen bilden. Bei rascherer Arbeit, wenn man täglich nicht 2, sondern 6 Destillationen macht, steigt die Temperatur in der Kammer soweit, dass der Schwefel geschmolzen wird. Man lässt ihn durch einen conischen Verschluss gleich in die (Stangen-) Formen, welche sich in geeigneten Gestellen vor dem Ofen befinden, ausfliessen. Destillationsverlust: 10—20 Proc. — In Deutschland destillirt man den Rohschwefel (wenig) in einem knieförmig gebogenen, ungleichschenkligen, eisernen Rohre, welches während der Arbeit ganz geschlossen ist. Der Schwefel destillirt aus einem Schenkel in den anderen. Man führt, um ein recht reines Product zu bekommen, den Process nicht ganz bis zu Ende, sondern giebt den schwefelreichen Rückstand zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid in die Schwefelsäurefabrikation.

2) Gewinnung von Schwefligsäureanhydrid und Sulfiten.

Erzeugnisse und Verwendung. Schwefligsäureanhydrid. Dasselbe wird entweder gleich als solches in Gasform verwandt, oder kommt, um leicht gehandhabt und fortgeschafft werden zu können, in Wasser, neuerdings auch in Glycerin gelöst (Ascolin), ferner in Gestalt von Mononatriumsulfit $SO_2.H.ONa$ (Leukogen) oder von Calciumsulfit ($SO_2.OCa, H_2O$) (billiger und haltbarer) in den Handel. Es wird beim Gebrauch aus den Salzen dann erforderlichenfalls durch Säuren in Freiheit gesetzt. Man verwendet Schwefligsäureanhydrid bezhw. seine Lösungen und Salze wegen der kräftig desoxydirenden Wirkung derselben, 1) als Bleichmittel für solche (stickstoffhaltige) Stoffe [wie Wolle], welche durch Chlor verändert werden. Schwefligsäureanhydrid wirkt in diesem Falle meistens nicht zerstörend, sondern verbindet sich mit dem zu bleichenden Farbstoff [eine dadurch gebleichte, rothe Rose wird in Berührung mit Schwefelsäure wieder roth]; 2) zum Conserviren von Wein, Hopfen, Nahrungsstoffen u. A.; 3) zur Fortnahme des bei der Chorbleiche überschüssig angewandten Chlors (als „Antichlor"): $Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + SO_2(OH)_2$, in der Papierfabrikation, beim Bleichen von Stroh, Wolle, Gespinnsten und Geweben. Man benutzt hierzu gewöhnlich

das Mononatriumsulfit ($SO_2 . H . ONa$). Dasselbe ist im Begriff, das bislang zu diesem Zwecke in ausgedehntester Weise verwandte Natriumhyposulfit zu verdrängen, weil bei der Anwendung dieses letzteren immer Schwefel in der Faser abgeschieden wird [$SO_2 . SNa . ONa + Cl_2 + H_2O = SO_2 (ONa)_2 + S + 2 HCl$], welcher sich später zu Schwefelsäure oxydirt und die Faser zerstört. — Schwefligsäureanhydrid wird benutzt 4) zum Ausziehen von Calciumphosphat aus Eisenerzen (z. B. bei Prag); 5) zum Desinficiren und als Feuerlöschmittel; 6) (in grösstem Umfange) zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure (s. d.); zur Darstellung 7) von Natriumhyposulfit; 8) von Ammonsulfat aus Harn (das entstehende Ammonsulfit geht an der Luft nach und nach in Sulfat über) u. A.

Rohstoff. 1) Rohschwefel und Schwefelmetalle (Erze und Leche; Hauptrohstoff), 2) Braunstein und Schwefel, [3) Schwefelsäure und Kupfer bzhgsw. Kohle].

Fabrikation. *Schwefligsäureanhydrid wird gewonnen* 1) (in grösstem Umfange, für die Schwefelsäurefabrikation) durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelmetallen s. Schwefelsäurefabrikation; 2) (mitunter) als Nebenproduct, z. B. bei der Goldscheidung durch Affination; 3) in geringerem Umfange, aber überall da, wo man, wie z. B. zur Herstellung von Nahrungsmittelconserven, ganz reines Product haben muss, durch Erhitzen von Schwefel und Braunstein: $S + 2 MnO_2 = SO_2 + 2 MnO$ oder $S_2 + MnO_2 = SO_2 + MnS$; selten 4) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer oder Kohle: $Cu + 2 SO_2 (OH)_2 = SO_2 + SO_2 . O_2Cu + 2 H_2O$; $C + 2 SO_2 (OH)_2 = 2 SO_2 + CO_2 + 2 H_2O$. — Das gasförmige Schwefligsäureanhydrid nimmt man, falls es nicht unmittelbar (wie in der Schwefelsäurefabrikation) verbraucht werden soll, *zur Darstellung von schwefliger Säure* in Wasser, *von Ascolin* in Glycerin, *von Calciumsulfit* in Kalkmilch, *von Mononatriumsulfit* in einer Sodalösung auf. In den beiden letzten Fällen krystallisiren die Salze aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten.

3) Gewinnung von englischer Schwefelsäure.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Englische Schwefelsäure. Dieselbe kommt 1) als reine concentrirte Säure $SO_2(OH)_2$, $\frac{1}{2}H_2O$, Volgw. 1,82—1,83; 66° B., 2) als verdünnte oder sog. Kammersäure, Volgw. 1,5—1,75; 50—60° B., verunreinigt durch Arsen, Stickstoffsauerstoffverbindungen, Blei, Eisen, Spuren von Selen und Thallium in den Handel. — [Rauchende Schwefelsäure s. b. Vitriolöl.] — Die Schwefelsäure ist als Hülfsstoff von grundlegender Bedeutung für die Mehrzahl der chemischen Fabrikationen, so dass aus dem Schwefelsäureverbrauch einer Gegend auf den Umfang der chemischen Industrie in dieser geschlossen werden kann. Die Schwefelsäure wird in grösster Menge verwandt: 1) Als stärkste Säure zur Darstellung von fast allen anderen Säuren, namentlich von Salzsäure (zu Chlorkalk), Salpetersäure (zu Anilin, Nitroglycerin etc.), Phosphorsäure (Superphosphaten), Fettsäuren (zu Kerzen und Seife); mittelbar, durch Benutzung für die Fabrikation von Natrium- und Kaliumsulfat, zur Darstellung von Soda [dazu wird einhalb bis dreiviertel aller Schwefelsäure verbraucht] und von Pottasche (aus Kaliumchlorid). 2) Als Lösungsmittel in der Metallurgie (namentlich Silber- und Goldgewinnung). 3) Zur Zerstörung kohlenstoffhaltiger (organischer) Verunreinigungen in der Paraffin-, Oel- und Fettindustrie. 4) Zur Gewinnung der meisten schwefelsauren Salze, z. B. des Ammonsulfates, des Bariumsulfates (Blanc fixe). Ausserdem zu so vielen anderen Zwecken, dass dieselben kaum alle genannt werden können. Für die Verwendung in der Soda-, Pottasche-, Superphosphat- und anderer Fabrikation benutzt man Kammersäure. **Nebenproducte** häufig: Kiesabbrände (s. Metallurgie), Mononatriumsulfat, Auripigment As_2S_3 Eisenvitriol u. A.

Statistik. 1875 wurden ungefähr 882500 T. Schwefelsäure (66° B.) gewonnen. Davon lieferte Grossbritannien $\frac{5}{8}$, Frankreich etwa $\frac{1}{6}$, das deutsche Reich $\frac{1}{8}$, Oestreich-Ungarn $\frac{1}{20}$, Belgien $\frac{1}{30}$. — In Preussen betrug die Gewinnung 1873 31504 T. (aus Schwefelmetallen). Davon lieferte die Provinz Schlesien $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$, Sachsen und Hannover je $\frac{1}{4}$.

*) Ausführlich in Hasenclevers Abhandlung im Hofmann'schen Berichte über die Entwickelung u. s. w.

Rohstoff. 1) Schwefel oder Schwefelmetalle, welche beim Rösten Schwefligsäureanhydrid liefern (Erze, Hüttenproducte, Lamingsche Masse, s. u.); 2) Salpetersäure bezhsgw. Salpeter.

Fabrikation. Uebersicht und Theorie. Zur Darstellung von Schwefelsäure wird 1) Schwefligsäureanhydrid (SO_2) erzeugt und zwar entweder durch Verbrennen von Schwefel ($S + O_2 = SO_2$) oder durch Rösten von Schwefelmetallen: Erzen und Hüttenproducten (Schwefelkies FeS_2, Zinkblende ZnS, Bleistein PbS_n, Kupferstein CuS_n, Lamingsche Masse FeS_n, z. B. $2 FeS_2 + O_{11} = 4 SO_2 + Fe_2O_3$). 2) Das Schwefligsäureanhydrid wird in grossen Räumen aus Blei durch Vermittlung von Salpetersäure, Wasserdampf und Luft zu Schwefelsäure oxydirt: a) $SO_2 + NO_2OH + H_2O = SO_2(OH)_2 + NO.OH$ (wahrscheinlich), b) $SO_2 + 2 NO.OH = SO_2(OH)_2 + 2 NO$. Stickoxyd (NO) geht in Berührung mit Wasserdampf und atmosphärischer Luft wieder in Stickstoffsauerstoffverbindungen über, welche wie Salpetersäure selbst unter steter Rückbildung von Stickoxyd Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandeln, sodass Stickoxyd unausgesetzt bei Gegenwart von Wasser und Luft atmosphärischen Sauerstoff an Schwefligsäureanhydrid zur Schwefelsäurebildung überträgt: c) $2 NO + H_2O + O$ (atmosphärischer) $= 2 NO.OH$, d) $2 NO.OH + SO_2 = SO_2(OH)_2 + NO$. Dieselbe Menge von Salpetersäure vermag somit (darin liegt die Bedeutung des Verfahrens) theoretisch unendliche Mengen von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überzuführen.

Ob das wirksame Oxydationsproduct des Stickoxyds α) salpetrige Säure $NO.OH$ (Hasenclever) oder β) Untersalpetersäure NO_2 (Winkler: $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_2(OH)_2 + NO$) oder γ) Salpetersäure NO_2OH (Peligot: $3 SO_2 + 2 NO_2.OH + 2 H_2O = 3 SO_2(OH)_2 + 2 NO$) ist, hat trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht entschieden werden können. Für α) spricht die Bildung von salpetriger Säure $NO.OH$ (und nicht Untersalpetersäure und Salpetersäure), wenn Stickoxyd und selbst überschüssiger Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure in Berührung sind. Die Oyxdation durch Untersalpetersäure ist überhaupt theoretisch unwahrscheinlich.

Einen fortwährenden Verlust von Salpetersäure (2—3 Proc.) veranlasst dennoch einmal der den Reactionsraum in grosser Menge unthätig durchlaufende Stickstoff (er entführt demselben wirksame Stickstoffsauerstoffverbindungen), ferner etwa zu heisses und zu concentrirtes Schwefligsäureanhydrid,

welches, wenn die gebildete Schwefelsäure noch schwach ist, tiefergehende Zersetzungen der Stickstoffsauerstoffverbindungen zu unwirksamem Stickoxydul und Stickstoff bewirkt. Der erstgenannte Verlust wird herabgedrückt (die Hälfte der verbrauchten Salpetersäure erspart) durch Behandlung der entweichenden Gase mit starker Schwefelsäure (Gay-Lussac-Apparat s. u.), weil sich diese mit salpetriger Säure zu einer der Formel der Bleikammerkrystalle $SO_2 . NO_2 . OH$ entsprechenden Verbindung vereinigt und weil Schwefelsäure Untersalpetersäure und Salpetersäure löst (nitrose Säure), und dieselben alle beim Verdünnen oder Erwärmen wieder entbindet. Man benutzt dazu die Wärme des den Röstofen verlassenden Schwefligsäureanhydrids (Gloverapparat s. u.). [Neuerdings wird in einigen Fabriken wieder das ursprüngliche Verfahren angewandt, die nitrose Säure mit Wasser zu mischen und so in die Oxydationsräume (Bleikammern, s. u.) zurückzuführen, weil durch die hohe Temperatur im Gloverthurm viel Stickstoffsauerstoffverbindungen zerlegt werden sollen; um so mehr, je höher dieselbe ist.]

Versuche, Schwefligsäureanhydrid einfach, z. B. in 100° warme verdünnte Salpetersäure zu leiten und die entweichenden Stickstoffsauerstoffverbindungen wie unten zu regeneriren (Persoz) haben sich nicht bewährt. Andere Mittel, das Schwefligsäureanhydrid zu oxydiren (Chlor, atmosphärische Luft allein) haben sich gleichfalls als praktisch unbrauchbar erwiesen.

3) Die so gewonnene verdünnte Säure (Kammersäure) wird von a) Arsen (aus dem Schwefel oder den Schwefelmetallen) und b) Stickstoffsauerstoffverbindungen aus den Bleikammern gereinigt. [Das erstere kann man, falls es nicht entfernt war, in dem aus den Sodarückständen (s. d.) regenerirten Schwefel wieder finden.] a) Das Arsen (als arsenige- und Arsensäure in der Schwefelsäure) beseitigt man meistens durch Schwefelwasserstoff. Zweckmässige Anlage von Flugstaubkammern hinter den Schwefel- oder Rostöfen gestattet den Arsengehalt der Säure von vornherein bedeutend herabzudrücken. Vollständig (aber im Grossen nicht ausführbar) gelingt die Trennung von Arsen nur durch Destillation, nachdem vorher die arsenige Säure, weil sie mit überdestilliren würde, zu Arsensäure oxydirt ist. b) Die Stickstoffsauerstoffverbindungen werden durch Ammonsulfat oder durch Oxalsäure entfernt, z. B. $SO_2 . OH . ONH_4 + NO . OH = SO_2(OH)_2 + 2N + 2H_2O$ oder $3[C_2O_2(OH)_2] + 2NO . OH$

$= 2N + 4H_2O + 6CO_2$. — 4) Die gereinigte Kammersäure wird bis auf 60° B. (1,71 Volgew.) concentrirt. Dies geschieht in Bleigefässen a) mit directer (ober- oder unterschlägiger) Feuerung, b) durch überhitzten Wasserdampf, c) (am vortheilhaftesten) durch die Wärme des dem Schwefel- oder Röstofen entströmenden Schwefligsäureanhydrids (häufig gleichzeitig mit der Entbindung der Nitrogase). 5) Zur Darstellung von concentrirter Säure (66° B., 1,84 Volgew.) wird die 60grädige „Pfannensäure" mit directer Feuerung in Gefässen aus Platin oder Glas, da nur diese der Säure widerstehen, weiter eingedampft. Dabei destillirt eine schwache, mit der Concentration stärker werdende Säure ab. (S. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. (Fig. 26). 1) *Darstellung von Schwefligsäureanhydrid* a) aus sicilianischem Schwefel; dieselbe ist seit der Preissteigerung durch Monopol (1838) beschränkt. Der Schwefel wird in niedrigen Oefen (ohne Rost), A′ entzündet und brennt dann von selbst fort. b) Aus Schwefelmetallen. Die Darstellung ist billiger, aber schwieriger als die aus Schwefel und liefert ein weniger reines Product. Die Röstung erfordert mehr Luft und führt daher mehr Stickstoff in die Bleikammern, welche darum geräumiger sein und mehr Salpetersäure empfangen müssen. Die Verwendung von Schwefelkies ist vortheilhafter geworden (in England in den letzten Jahren vervierfacht) durch Verarbeitung der Rückstände (Abbrände) auf die in denselben enthaltenen Metalle, Kupfer (Silber, Gold), Eisen (s. Metallurgie). [England verarbeitet Pyrite von Spanien, Portugal und Norwegen; Frankreich aus der Nähe von Lyon, Deutschland namentlich von Siegen ($^1/_5$ der von England verbrauchten Menge)]. Der Schwefel der Hüttenproducte (Zinkblende, Bleistein, Kupferstein), ferner der Laming'schen Masse, wird seit Erfindung von Ofenconstructionen, welche pulverförmiges Material bequem abzurösten gestatten, immer mehr ausgebeutet.

Man benutzt zur Abröstung von Erz in Stückform meistens Kilns A″ Fig. 26 (s. Metallurgie), zu der von Feinkies die Oefen von Gerstenhöfer, s. d., Perret, Hasenclever und Helbig, A Fig. 26, und Walter (s. Metallurgie). Die Laming'sche Masse wird auf Thonplatten oder in Oefen mit engen Roststäben geröstet. In der Fabrik von Kunheim in Berlin röstet man sie in flachgewölbten, mit sieben Etagen versehenen Oefen, ohne Anwendung von Brennstoff. Die Forstschaffung von Etage zu Etage macht aber viel Arbeit. — Die

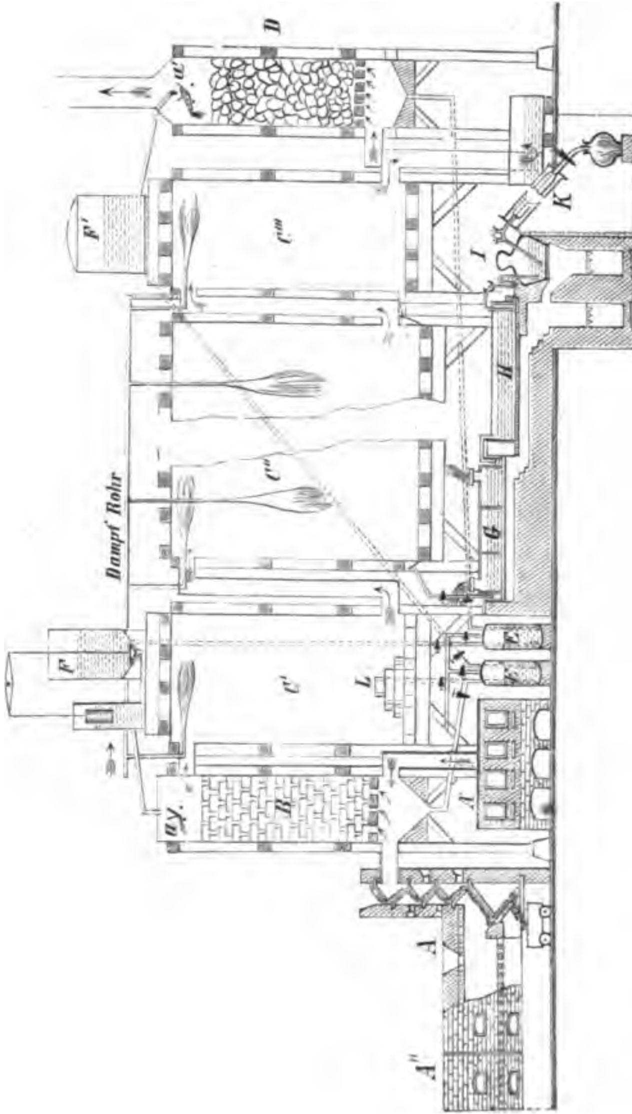


Fig. 26.

Abbrände gehen entweder in den hüttenmännischen Betrieb oder werden auf Eisenvitriol oder andere Präparate verarbeitet. [Die von Meggen stammenden, zinkreichen Abbrände laugt man z. B. mit 40° C. warmem Wasser aus, versetzt die Lauge mit Kochsalz (auf 1 Mol. Zinksulfat 1 Mol. Natriumchlorid), dabei wird Binatriumsulfat gebildet und abgeschieden. Beim Eindampfen auf 54° B. gewinnt man erst Glaubersalz und Eisenvitriol, zuletzt Zinkchlorid. Der Rückstand geht in den Hochofenbetrieb, oder wird geschlemmt und geglüht, liefert dann Eisenmennige zum Poliren.

Das Schwefligsäureanhydrid passirt vor dem Eintritt in die Bleikammern zum Absetzen von Flugstaub (Selen, Thallium, Arsen) und zur Abkühlung mehrere Kammern. Die Wärme dieser letzteren wird neuerdings zum Eindampfen von Kammersäure (s. u.) und zur Entbindung der Stickstoffsauerstoffverbindungen (Nitrogase) aus der sog. nitrosen Säure verwerthet, indem man das Schwefligsäureanhydrid in einem (4—8 M. hohen, 6—10 M. Grundfläche besitzenden) Koksthurm (Gloverthurm) B emporsteigen lässt und ihm die durch ein Montejus E gehobenen, durch einen Vertheilungsapparat a vertheilte Kammersäure und nitrose Säure hinab entgegenführt.

Der Koksthurm ist zur Schonung aus solchem Material aufgeführt und mit solchem (Ziegelstein) gefüllt, welches concentrirter und heisser Säure widersteht. — Die nitrose Säure, so (im Gloverthurm) zur Aufnahme von Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder empfänglich gemacht, wird durch ein Montejus E' nach dem Gay-Lussac-Thurm (D) befördert und befindet sich auf diese Weise in fortwährendem Kreislauf zwischen diesem und jenem (siehe die Tabelle). — Viele nur Kammersäure darstellende Fabriken, welche daher keinen Gay-Lussac-Apparat besassen und die Stickstoffsauerstoffverbindungen verloren geben mussten, arbeiten neuerdings zur Wiedergewinnung der letzteren mit einem kleinen Gloverthurm.

2) *Oxydation des Schwefligsäureanhydrids.* Dasselbe gelangt, begleitet von den Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche es im Gloverthurm in Freiheit setzte, und dem Wasserdampf von der Concentration der Kammersäure daselbst in die Bleikammern.

Diese stellen 10 M. hohe, ebenso breite und tiefe, mit Zwischenwänden in der Art versehenen Räume C' C'' C''' dar, dass die Gase, behufs inniger Mischung, hin und her streichen müssen. Häufig sind zu diesem Zwecke mehrere Kammern vorhanden. Schwefelsäureproduction und Kammervolum sind einander proportional. — Durch Kupfer, Zinn (nicht aber durch Wismuth) verunreinigtes Blei ist weniger angreifbar als reines. Ein Ersatz des Bleies durch billigeren, weniger angreifbaren Stoff (wie Kautschuck, Glas u. A.) ist bislang durch die Schwierigkeit, die einzelnen Platten dicht zu verbinden (Blei ist bequem löthbar) unmöglich ge-

wesen. — Die Kammer-Temperatur muss 40—44° (darf nicht über 60°) betragen. — Das theoretisch günstigste Mischungsverhältniss der Gase ist bei Verwendung von Schwefel: 10,65 Vol. Proc. Schwefligsäureanhydrid, 10,35 Vol. Proc. Sauerstoff, 79,00 Proc. Stickstoff; bei der Verwendung von Schwefelkies: 8,80 Proc. Schwefligsäureanhydrid, 9,60 Proc. Sauerstoff, 81,60 Proc. Stickstoff. — Den Wasserdampf liefert ein Dampfkessel; falls ein Gloverthurm vorhanden ist zum Theil dieser. Ist letzteres nicht der Fall, so verwendet man neuerdings zur Ersparung der Verdampfungskosten pulverisirtes Wasser, welches durch einen dem Rafraichisseur ähnlichen Apparat erzeugt wird. Dadurch soll für Fabriken, welche mit einem Gloverthurm arbeiten, eine Ersparniss von ein Drittel an Brennstoff, für Fabriken, welche keinen Glover- und keinen Gay-Lussac-Apparat besitzen, eine solche von zwei Drittel, ausserdem eine Verminderung des Kiesverbrauchs um 6½ Proc., des Salpeterverbrauchs um 14¾ Proc. erreicht werden. Mangel an Wasser bewirkt Bildung der Bleikammerkrystalle ($SO_2 . NO_2 . OH$). — Die Salpetersäure wirkt am besten, wenn sie von Cascaden L in die Kammern herabfliesst. Mitunter (früher allgemein) wird sie aus Chilisalpeter und Schwefelsäure in Töpfen, welche in die Schwefel- oder Kiesöfen eingestellt sind, entwickelt. Sie gelangt dann besser vertheilt (als Dampf) in die Kammern, schädigt aber die Oefen, Röhren, Kammern und Canäle, die sie vorher durchzieht. Die Berührung von starker (nicht unter 1,7 Vol. Gew. betragender) Schwefelsäure mit Salpetersäure an dem Orte der Reaction verhindert, weil erstere die Stickstoffsauerstoffverbindungen absorbirt, die tiefergehende Zersetzung der letzteren zu nicht regenerirbarem Stickoxydul und Stickstoff. Dadurch wird 1 Proc. vom Schwefel an Salpetersäure erspart. In England wird die Salpetersäure aus fest eingemauerten, halbcylinderförmigen Trögen von Gusseisen entwickelt. Die Erwärmung der letzteren geschieht durch die heissen Gase aus den Kilns A (S. 13), welche vor ihrem Eintritt in die Bleikammer oder den Gloverthurm die Tröge umspielen.

Zur Absorption der aus den Bleikammern fortgeführten Stickstoffsauerstoffverbindungen (Nitrogase) wird denselben starke (62—64° B.) Schwefelsäure in einem (10 M. hohen) aus Sandstein aufgeführten, mit Blei ausgekleideten Koksthurm (Gay-Lussac) D (seltener in Woulf'schen Flaschen) entgegengeführt. Die Schwefelsäure nimmt dabei um 3½ Proc. an Gewicht zu, wird nun durch ein Montejus E auf den Gloverthurm B gehoben, um im Laufe durch diesen von den Stickstoffsauerstoffverbindungen befreit und für die Wiederaufnahme derselben von Neuem empfänglich gemacht zu werden. — Die Zerlegung der nitrosen Säure durch Wasserdampf in der sog. Kochtrommel oder innerhalb der Bleikammern ist unvollständiger.

3) *Reinigung der Kammersäure* a) von Arsen durch Schwefelwasserstoff geschieht in Frankreich durch unmittelbar in die Schwefelsäure eingefügtes Bariumsulfid. Dabei wird nebenbei Bariumsulfat (Blanc fixe) gewonnen. In Deutschland entwickelt man wie im Laboratorium das Schwefel-

wasserstoffgas aus Schwefelsäure und Eisensulfid. Die Rückstände werden durch Neutralisation mit Eisenabfällen, Concentration und Krystallisation auf Vitriol verarbeitet. Die Ausfällung des Arsentrisulfids (As_2S_3) geschieht am zweckmässigsten (aber noch wenig) nach Gerstenhöfer in einem seinem Röstofen (s. Metallurgie) ähnlichen, mit Prismen (die breite Seite nach unten gekehrt) ausgesetzten, mit Blei ausgekleideten Thurm, in dem die Säure herabsickert, Schwefelwasserstoff ihr entgegen steigt und letzteres so vollständig ausgenützt wird. Das Arsentrisulfid wird zur leichteren späteren Handhabung im Vacuo filtrirt und verdichtet:

In Freiberg erschmilzt man nach Gerstenhöfers Angabe für die Schwefelwasserstoffentwickelung eigens einen Stein (s. Metallurgie), wodurch zugleich eine Concentration und nachher bei der Vitriolerzeugung eine Gewinnung von Silber aus dem angewandten Erz erreicht wird. Der Entwickler von Schwefelwasserstoff ist mit einem Gefässe verbunden, in das, sobald die Gasbildung zu heftig wird, die Säure selbstthätig zurücksteigt, um erst bei langsamerer Entwickelung wiederzukehren. Dieser Apparat besitzt einen auf Chamottesteinen ruhenden Siebdoppelboden. Man verwendet als Entwickelungsäure anfangs das bei der Reinigung des Arsentrisulfids gewonnene Waschwasser, dann schwache Säure, zuletzt solche von 40° B. In den Entwickler münden Dampfrohre, welche gestatten, etwa gebildete Vitriolkrystalle gleich wieder zu lösen. Der „Fällthurm" ist mit 24 Reihen von dachförmig gebogenen Bleiblechen ausgesetzt, dieselben sind an dem herabhängenden Rande ausgezackt, damit die Schwefelsäure in Tropfen auf das nächste Blech herabfalle und dadurch staubförmig zertheilt werde. Die Filtrirkästen stehen mit einem Vacuo in Verbindung. Die Filtrirschicht besteht (von unten der Reihe nach) aus 1) Chamotte, 2) Quarz, 3) einem Bleisieb, 4) gepulverten Arsentrisulfidabfällen. Alle 2—3 Wochen wird das Arsentrisulfid herausgenommen.

Weitere Verbreitung, als es bisher besitzt, scheint das sehr einfache und in der Praxis bewährte Verfahren der **Reinigung mittelst Natriumhyposulfit** zu verdienen:

$$As_2O_3 + 3\,SO_2.ONa.SNa = As_2S_3 + 3\,SO_2.ONa.ONa$$

Das dabei in die Schwefelsäure gelangende Natriumsulfat (0,3 — 0,4 Proc.) ist für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, kann übrigens auch (nach Wagner) durch die Ersetzung des Natriumhyposulfits durch das Bariumsalz vermieden werden:

Kammersäure von 50° B. wird in einem Bleibehälter auf 70—80° C. erwärmt und mit der ungefähr erforderlichen Menge von Natriumhyposulfit (als Pulver oder in wässriger Lösung) versetzt. Das Arsentrisulfid scheidet sich in gelben, auf der Säure schwimmenden Flocken ab und bleibt beim Abziehen der ersteren im Ge-

fässe zurück. Erst nach Reinigung einer grösseren Menge von Schwefelsäure wird es entfernt, gewaschen u. s. w. [Der Gehalt einer Säure von 0,098 Proc. wurde auf 0,004 Proc. durch dieses Verfahren herabgedrückt.]

b) Die Reinigung von Stickstoffsauerstoffverbindungen findet während der ersten Concentration statt.

4) *Concentration der gereinigten Säure auf* 60° *B.* (1,75 *Volgew.*).

a) Durch directe Feuerung; das Verfahren ist billig, aber mit der Gefahr zu hoher Erhitzung, in Folge dessen Verflüchtigung von Säure und Schädigung der Pfannen verbunden. — Die länglich viereckigen Bleipfannen G, H stehen terassenförmig angeordnet entweder auf von der Flamme berührten, eisernen Platten (unterschlägige Feuerung) — stets gefüllte, bleierne Heber vermitteln, sobald sie eingesenkt werden, den Uebertritt aus einer Pfanne in die nächst tiefere — oder die Flamme schlägt über den doppelwandigen, fortwährend mit Wasser gekühlten Rand der Pfanne hinweg (oberschlägige Feuerung), wird dadurch am vollständigsten ausgenutzt, führt aber leicht Flugstaub u. dergl. in die Säure hinein. — b) Durch überhitzten Wasserdampf. Der niedrigen Temperatur wegen verdampft keine Säure, die Gefässe werden mehr geschont, das Verfahren ist reinlich und billig. — Ein in der tieferen, mit Blei ausgekleideten Verdampfungsbütte liegendes Schlangenrohr communicirt auf beiden Seiten mit dem tiefer gelegenen Dampfkessel, damit alles verdichtete Wasser in ihn zurückfliesse, sodass von dem Dampfkessel gewissermassen ein Stück in die Bütte hinein gelegt ist. Die abfliessende, heisse, concentrirte Säure wärmt auf ihrem Wege durch ein Schlangenrohr die neu zu concentrirende vor. — c) (in der allgemeinen Einführung begriffen) Durch die von dem Schwefligsäureanhydrid aus dessen Entwickelungsofen fortgeführte Wärme (vortheilhaftestes Verfahren). Das Schwefligsäureanhydrid muss doch gekühlt werden; etwa verdampfte Säure gelangt wieder in die Bleikammern, der erreichte Concentrationsgrad ist ein höherer, ein Theil des für die Bleikammern erforderlichen Wasserdampfes wird nebenbei gewonnen. Uebelstände: Es gelangt leicht Flugstaub in die Säure und macht dieselbe für einige Verwendungen (z. B. zu Sulfat für die Glasfabrikation) untauglich. — Früher stellte man die Pfannen auf die Schwefel- oder Kiesöfen, dann, um das häufige Eindringen der Säure in letztere zu vermeiden, neben diese auf die Abzugskanäle des Schwefligsäureanhydrids. Jetzt werden Säure und Schwefligsäureanhydrid in dem Gloverthurm in unmittelbare Berührung gebracht (s. Tabelle). [De Hemptinne hat neuerdings vorgeschlagen, die Säureconcentration auf 60° B. statt im Gloverapparat in sog. Fieldschen Röhren vorzunehmen, d. s. doppelwandige Röhren von Blei, welche aus einer Bleipfanne in den Raum herabhängen, den die heissen Röstgase zu durchziehen haben.]

5) *Concentration der Säure von* 60° *B.* (1,75 *Volgew.*) *auf* 66° *B.* (1,84 *Volgew.*). Dieselbe geschieht entweder in

in Sand eingebetteten Glasretorten, welche in einem Galeerenofen liegen oder, bequemer aber theurer (1000 Kg. in Glas eingedampft kosten an Gefässen 0,75 M., in Platin an Abnutzung 1,79 M.) in geräumigen zur Entweichung der während der Concentration abdestillirenden schwachen Säure mit einer Verdichtungs- und Abzugseinrichtung versehenen Platinkesseln (I Fig. 26).

Die concentrirte Säure (man erkennt deren Stärke an der Stärke der abdestillirenden) wird, um den Kessel gleich wieder benutzen zu können, noch heiss durch einen mit Kühleinrichtung versehenen Platinheber K abgezogen. Der letztere reicht, um die concentrirteste resp. schwerste Säure zu gewinnen, bis an die tiefste Stelle des Kessels. Um für gewöhnlich, zur Schonung des letzteren vor Ueberhitzung, eine vollständige Entleerung desselben unmöglich zu machen, befindet sich an dem eintauchenden Schenkel des Hebers in der Höhe der Feuerzüge eine kleine, durch ein enges Röhrchen mit der äusseren Luft communicirende Oeffnung. Dieselbe kann verschlossen werden, wenn man (z. B. zur Reinigung) vollständig entleeren will. Die Berührung der Kesselwände mit Kohlenwasserstoffen aus der Flamme wird zur Verhütung der Bildung von „mürbem“ Kohlenstoffplatin sorgfältig vermieden.

Der theure Platinkessel (ein in 24 Stunden 25 T. Säure von 66° B. liefernder kostet 24000 M.), dessen Beseitigung man bisher vergebens erstrebt hat, wird neuerdings, wie es scheint, verdrängt durch eine nur halb so kostspielige und weit weniger Brennstoff verzehrende Einrichtung (Faure und Kessler): Die Abdampfung geschieht hier in flachen Platinschalen von 70 Cm. Durchmesser, in denen die Säure nur 10 Cm. hoch steht. Jede Schale ist überwölbt von einer Glocke aus Blei, die zur Kühlung zwei Wandungen besitzt, zwischen denen Wasser umläuft. Die Bleiglocke taucht in eine Bleirinne, in diese sickert diejenige schwache Säure hinab, welche durch die kühlenden Wände der Glocke verdichtet wurde. Sie bildet so einen hydraulischen Verschluss für die aus der Pfanne sich entwickelnden Dämpfe. Der Wasserdampf, welcher in der Glocke nicht verdichtet wird, gelangt aus dem obern Theile derselben in die Bleikammern und gestattet dadurch eine Ersparniss an Brennstoff für die besondere Erzeugung von jenem. Die concentrirte Säure wird durch einen Kühlapparat aus der Pfanne abgezogen, während die verdichtete schwache (in der Bleirinne angesammelte) einen Probirapparat durchfliesst, in welchem ihre Stärke (zum Rückschluss auf die Stärke der verdampften) gemessen wird.

Chemisch reine und concentrirte Säure wird gewonnen durch Destillation von Handelssäure in Glasretorten über Substanzen, die die Verunreinigungen festhalten (z. B. Silbersulfat).

Chemische Aufsicht. Rohstoff, Zwischenproduct, Endproduct und Abfall unterliegen einer unausgesetzten, den Betrieb regelnden Prüfung, womöglich in solcher Form, dass

dieselbe von Arbeitern ausgeführt werden kann. **Rohstoff.** Der Schwefelgehalt der *Kiese* wird am besten (nach Kolb) durch Zusammenschmelzen von 1 Gr. Erz mit 5 Gr. Soda und 5 Gr. Kupferoxyd, Auslaugen der Masse, Bestimmung des Sodaüberschusses im Filtrate maassanalytisch ermittelt. — In Freiberg wird 1 Gr. Erz mit dem Sechsfachen eines Gemenges gleicher Theile Soda und Salpeter zusammengeschmolzen und aus der angesäuerten Lösung die Schwefelsäure maassanalytisch durch Bariumchlorid bestimmt. **Betrieb.** Der Gehalt der *Röstgase* an Schwefligsäureanhydrid wird (nach Reich) dadurch ermittelt, dass man die Menge von Gas misst, welche zur Entfärbung einer titrirten, mit Stärke versetzten und dadurch blaugefärbten Lösung von Jod in Jodkalium erforderlich ist. Von der *Kammersäure* kann man durch kleine an der Aussenseite der Bleikammern angebrachte Hähne jederzeit Probe nehmen. Der Gehalt in dieser an Schwefelsäure wird durch das spec. Gewicht, der an Schwefligsäureanhydrid wie bei der Prüfung der Röstgase, der an Salpetersäure durch die zur Entfärbung einer bestimmten Indigolösung erforderliche Menge ermittelt. — Die aus dem Gay-Lussac-Apparat *entweichenden Gase* beobachtet man durch ein Fensterchen auf ihre mehr oder weniger gelbe bis rothbraune Farbe und damit auf ihren Gehalt an nutzbaren Stickstoffsauerstoffverbindungen. Der Gehalt der ersteren an Sauerstoff (2—6 Proc., schwankend) ist bequem mit Pyrogallol gasometrisch bestimmbar. — Die sog. *nitrose Säure* (Nitrose) wird nach Gerstenhöfer mit Kaliumbichromatlösung auf ihren Gehalt untersucht. **Erzeugniss.** Die Stärke der *Schwefelsäure* bestimmt man durch Ermittelung des spec. Gew., ihr Gehalt an Verunreinigungen wird in gewöhnlicher Weise festgestellt.

In Vorschlag gebrachte Verfahren zur einfacheren Gewinnung von Schwefelsäure. Die nächstliegende Gewinnung von Schwefelsäure aus dem in grösster Menge vorhandenen Rohstoff: Gyps ist auf unmittelbarem Wege nicht möglich, auf mittelbarem unwirthschaftlich. Behandelt man Gyps mit Bleichlorid, so entsteht Calciumchlorid und Bleisulfat. 1) $SO_2 . O_2Ca + PbCl_2 = SO_2 . O_2Pb + CaCl_2$. Dieses giebt mit Salzsäure behandelt wieder Bleichlorid, daneben Schwefelsäure: 2) $SO_2 . O_2Pb + 2HCl = PbCl_2 + SO_2(OH)_2$. Die Schwefelsäure wird concentrirt, das Bleichlorid tritt nach 1) von Neuem mit weiteren Mengen Gyps in

Umsetzung. — Ebenso unwirthschaftlich ist die directe Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure in Gestalt von Bleisulfid durch atmosphärischen Sauerstoff. 1) $PbS + O_4$ (geröstet) $= SO_2 . O_2 Pb$. 2) $SO_2 . O_2 Pb + H_2S = PbS + SO_2(OH)_2$. Die Schwefelsäure wird concentrirt, das Bleisulfid nach 1) von Neuem geröstet.

4) Gewinnung von Salpetersäure.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Salpetersäure. Dieselbe kommt 1) als rohe Säure a) mit 55—60 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,35—1,38, 40° B.) als einfaches Scheidewasser, b) mit 65—70 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,4—1,42, 43° B.), als doppeltes Scheidewasser, 2) mit 30 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,185, 22° B.) und frei von anderen Bestandtheilen als reine Salpetersäure, 3) als rothe rauchende Salpetersäure $NO_2 . OH$, NO_2 in den Handel. [Die rothe rauchende Säure ist nicht, wie verschiedentlich angegeben ist, selbstentzündlich.]

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile Säure enthalten bei 0° C. Theile $NO_2.OH$	100 Theile Säure enthalten bei 15° C. $NO_2.OH$
6	1,044	6,7	7,6
7	1,052	8,0	9,0
9	1,067	10,2	11,4
10	1,075	11,4	12,7
15	1,116	17,6	19,4
20	1,161	24,2	26,3
25	1,210	31,4	33,8
30	1,261	39,1	41,5
35	1,321	48,0	50,7
40	1,384	58,4	61,7
45	1,454	72,2	78,4
46	1,470	76,1	83,0
47	1,485	80,2	87,1

Salpetersäure	von	1,52	siedet	bei	86°
"	"	1,50	"	"	99°
"	"	1,45	"	"	115°
"	"	1,42	"	"	123°
"	"	1,40	"	"	119°
"	"	1,35	"	"	117°
"	"	1,30	"	"	113°
"	"	1,20	"	"	108°
"	"	1,15	"	"	104°.

*) Ausführlich in Hofmanns Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Die Verwendung der Salpetersäure beruht wesentlich auf 1) ihrem grossen Oxydationsvermögen, deshalb wird sie in der Fabrikation von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure (zur Fuchsindarstellung), von Alizarin aus Anthracen, von Phtalsäure aus Naphtalin u. A. benutzt, 2) auf der Eigenschaft in Kohlenstoffverbindungen die in ihr enthaltene Nitrogruppe (NO_2) einzuführen, welche jene Verbindungen höchst explosibel macht (Knallsilber und Knallquecksilber, Schiessbaumwolle, Sprengöl) und denselben unmittelbar oder mittelbar Färbevermögen verleiht: Pikrinsäure, Martiusgelb (aus Naphthalin), Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. Dazu wird namentlich die rothe rauchende Säure verwandt. Die Verwendung der Salpetersäure beruht 3) auf ihrem Lösungsvermögen. Sie wird zur Scheidung von Gold und Silber (durch die Quart), zum Vertiefen der Gravuren in der Kupferstecherei, zum Wegätzen der mit Oxydschicht bedeckten Metalle (Scheidewasser) u. A. verwandt. — Grosse Mengen Salpetersäure dienen ausserdem zur Darstellung des in der Photographie massenweis gebrauchten Silbernitrates (s. Silber), zur Darstellung einer Eisenbeize behufs Schwarzfärben von Seide, [in Lyon werden dazu täglich 12,5 T. Salpetersäure verbraucht (Wagner)], ferner zur Abscheidung des Phosphins (Chrysanilins) aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation, zum Präpariren der Hasen- und Kaninchenhaare in der Hutfabrikation, beim Arbeiten im wissenschaftlichen Laboratorium und vielen A.

Nebenproduct: Mononatriumsulfat ($SO_2 . OH . ONa$), wird bei der Darstellung von Binatriumsulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure zugesetzt.

Rohstoff. Chilisalpeter (sehr selten Kaliumsalpeter) und Schwefelsäure.

Fabrikation. 1) *Rohe Salpetersäure.* **Uebersicht.** Chilisalpeter und Schwefelsäure werden destillirt und zwar, um die Umsetzung bei so niedriger Temperatur zu bewerkstelligen, dass nur wenig Salpetersäure zersetzt wird, mit mehr als derjenigen Menge Schwefelsäure (in vielen Fällen der eindreiviertelfachen), welche dem Molekularverhältnisse entspricht: $NO_2 . ONa + SO_2(OH)_2 = NO_2 . OH + SO_2 . ONa . OH$.

Die Concentration der anzuwendenden Schwefelsäure wird bedingt durch die zu erstrebende Concentration des Productes. In der Regel verwendet man Kammersäure von 1,718 Volumgew. oder

60° B., dann schäumt die Masse auch wenig. Man kann das Zersetzungsgefäss anfüllen und gewinnt eine Salpetersäure, wie sie meist begehrt wird von 1,38—1,41 Volgew. oder 40—42° B. — Für solche von 1,50 — 1,53 Volumgew. oder 48— 50° B., welche fast 100 Proc. NO_2.OH enthält, verwendet man Schwefelsäure von 1,85 Volumgew. oder 66° B. und getrockneten Salpeter. Man nimmt Chilisalpeter und nicht Kaliumsalpeter, weil ersterer viel billiger ist, weil ferner das Molekulargewicht des Natriums niedriger als das des Kaliums und weil endlich die Affinität zwischen Natrium und Salpetersäure kleiner als die zwischen Kalium und Salpetersäure ist, Natriumnitrat liefert daher 10 Proc. Säure mehr bezhgw. verlangt eine geringere Menge von Schwefelsäure zur Umsetzung. Die Säure aus Kaliumsalpeter ist übrigens, weil der Rohstoff reiner, gleichfalls reiner, ferner bequemer darstellbar, das Schäumen ist geringer.

Ausführung. Die Destillation wird in liegenden gusseisernen Cylindern oder (seltener) in grossen, gusseisernen Kesseln, welche allseitig, womöglich auch über dem Deckel vom Feuer umspielt sind, ausgeführt. [Concentrirte Salpetersäure greift Gusseisen in der Wärme nicht an.] Wurde wenig Schwefelsäure angewandt, so ist das zurückbleibende Sulfat so dickflüssig, dass es nach dem Erkalten in Stücken aus dem Apparat gezogen werden muss, während das bei Anwendung von viel Schwefelsäure entstandene Bisulfat so flüssig ist, dass man es abfliessen lassen kann. — Die Salpetersäuredämpfe gelangen durch einen mit Thon gefütterten, gusseisernen, thönernen, am besten gläsernen Hals (s. übrigens unten) in die Condensationsgefässe. Als solche dienen grosse Woulfsche Flaschen oder Cylinder aus Steingut (Bombonnes), welche (selten, nach Devers und Plisson) in der Weise in mehrere Etagen übereinander angelegt sind, dass die Säuredämpfe mehrmal auf und absteigen müssen, um möglichst rasch und vollständig verdichtet zu werden. Je nach der beabsichtigten Concentration werden die Bombonnes mit mehr oder weniger Wasser versehen. Die fertige Säure fliesst durch Heber in eine Flasche zusammen. Man wärmt die erste Verdichtungsflasche anfangs durch die abziehenden Feuergase, um ein Springen derselben in Folge der plötzlichen Erwärmung durch die heissen Salpetersäuredämpfe zu vermeiden.*) Die nicht condensirten Dämpfe werden zur vollständigen Absorption in einem Koksthurm einem herabfallenden Wasserregen entgegengeführt. Dabei wird gleichzeitig die Untersalpetersäure durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt. — Reinigung. Alle so gewonnene Säure enthält noch, von unvermeidlicher Zersetzung herrührend, Untersalpetersäure, sie ist dadurch gelb gefärbt, ferner eine dem Natriumchloridgehalt des Salpeters entsprechende Menge Salzsäure, kleine Mengen von Schwefelsäure, mit übergerissenes Natriumsulfat, Eisennitrat und Spuren von Jod. Untersalpetersäure und Salzsäure werden durch Erhitzen der Säure

*) In neuester Zeit wird das Springen der Vorlagen ohne (wie oben) die Verdichtung zu verzögen, dadurch vermieden, dass man die Säuredämpfe vor ihrem Eintritt in die Absorptionsgefässe ein fortwährend gekühltes Glasrohr durchstreichen lässt.

in Glas- oder Thonretorten auf einem Wasser- oder Sandbade auf 80—90° C. (bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen) entfernt (Bleichen der Säure). Viele Fabriken unterstützen diesen Process dadurch, dass sie Luft durch die Säure hindurchpressen. Die salzsäurehaltige Untersalpetersäure entweicht in einen Koksthurm und wird dort gewonnen. Einige entfernen auch zur Gewinnung salzsäurefreier Salpetersäure das Natriumchlorid aus dem Chilisalpeter vor seiner Verwendung durch Waschen mit Wasser oder reiner Salpeterlösung. Da die Dämpfe von Untersalpetersäure sich hauptsächlich im Anfange und gegen Ende der Destillation bilden, so hat Chevé (bislang in Deutschland ohne Erfolg) vorgeschlagen, zwischen Entwickler und Vorlage einen Wechselhahn einzuschalten, welcher gestattet, zu diesen Zeiten die braunen Dämpfe von den eigentlichen Condensationsapparaten abzuschliessen und in ein anderes besonderes System zu leiten und zu verdichten.

2) Zur Darstellung von *chemisch reiner Salpetersäure* wird die rohe, am besten von 1,42 Volumgew. oder 43° B. aus Glasgefässen destillirt. Die Salzsäure geht sämmtlich zu Anfang der Destillation über und wird durch Wechseln der Vorlage entfernt.

3) Die *rothe, rauchende Salpetersäure* erhält man bei der Destillation gleicher Moleküle Salpeter und Schwefelsäure $2NO_2.ONa + SO_2(OH)_2 = NO_2.OH, NO_2 + O + SO_2(ONa)_2$, am besten durch Destillation von 100 Theilen Salpeter mit 100 Theilen Schwefelsäure unter Zusatz von $3^1/_2$ Theilen Stärkemehl.

Chemische Aufsicht. Product. Die Stärke der *Säure* wird durch Bestimmung des spec. Gew., welches proportional derselben wächst, geprüft.

Vorschläge, Salpetersäure auf anderem Wege darzustellen. R. Wagner*) hat vorgeschlagen, zur Darstellung der Salpetersäure das bei der Kryolith- und Bauxitindustrie als Nebenproduct erhaltene Aluminiumhydroxyd zu benutzen, indem man es mit Chilisalpeter glüht, wobei Salpetersäure und Untersalpetersäure entweichen. Letztere soll dann durch Behandeln mit Wasser und Luft ebenfalls nutzbar gemacht werden. Das zurückbleibende Natriumaluminat wird mit Kohlensäure zerlegt in Natriumcarbonat und Aluminiumhydroxyd, welches zur Zersetzung neuer Quantitäten Chilisalpeter angewendet werden kann. Anstatt des Aluminiumhydroxyds glaubt Wagner (l. c.) auch fein zertheilte Kieselsäure anwenden zu können, wie sie bei der Zersetzung von Wasserglas oder Fluorsilicium resultirt. Diese schon im Jahre 1865 von Wagner vorgeschlagene Methode ist später noch zweimal in England patentirt worden, im

*) Nach Dr. Ad. Geyger in Hofmanns Ber. u. s. w.

Jahre 1867 von J. Poole, W. Stase und H. Baker und im Jahre 1870 von J. H. Johnson. — Tessié du Motay schlägt vor, über Manganate, Permanganate oder Chromate, welche auf 340—360° erhitzt sind, ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff zu leiten und die sich hierbei bildenden Nitrate in Rothglühhitze durch Luft und Wasserdampf zu zersetzen, wobei Salpetersäure frei wird und Manganate oder Chromate regenerirt werden. Beide Vorschläge sind nicht zur Ausführung gebracht, ebenso wenig das Verfahren, welches theoretisch eine gleich grosse Ausbeute wie das gewöhnliche erzielt und gleichzeitig eine Regenerirung der bei der Chlorfabrikation mit Hülfe von Braunstein bleibenden Manganchloridabfälle zu wirksamem Mangansuperoxyd bewirkt. Treten nämlich jene Rückstände bei 280° in Reaction mit Natriumnitrat, so vollzieht sich folgende Umsetzung: $5\,MnCl_2 + 10\,NO_2.ONa = 10\,NO_2 + 2\,O + 2\,MnO + 3\,MnO_2 + 10\,NaCl$. Die Stickstoffsauerstoffverbindungen und der Sauerstoff werden in Condensatoren geführt und geben dort mit Wasser Salpetersäure. Der Rückstand wird ausgelaugt (Natriumchloridlösung) und ist dann zur Erzeugung von Chlor wieder brauchbar. — Ein neuerer Vorschlag geht dahin, Ammoniak durch Chromsäure zu Salpetersäure zu oxydiren und darauf das Chromoxyd wieder durch den Sauerstoff der Luft in Chromsäure zu werwandeln.

IX. Gewinnung der Kalium- und Natriumverbindungen und der dabei entstehenden Nebenproducte.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Uebersicht. Die Alkalisalze gehören zu den am ausgedehntesten und massenhaftesten dargestellten Erzeugnissen der chemischen Industrie. Entweder benutzt man die besonderen Eigenschaften des Alkalis als solchen, so bei der Verwendung in der Seifen- und Glasfabrikation, als Nährstoff (für Thiere und Pflanzen), als Neutralisationsmittel da, wo der billigere Kalk nicht anwendbar ist, oder man verwendet es als Träger anderer wirksamer Stoffe, so der Salpetersäure (im Salpeter), des Chlors, Broms und Jods als Chlor-, Brom-, Jod-Alkali, der Thonerde im Alaun, der Eisencyanverbindungen im Blutlaugensalz, der Uebermangansäure im Kaliumpermanganat, der Chlorsäure im Kaliumchlorat u. A. Die Alkaliverbindungen dieser Stoffe ermöglichen durch ihre Krystallisationsfähigkeit eine bequeme Reinigung der Verbindungen. In letzterer Beziehung ist das Kalium meist vortheilhafter zu verwenden als das Natrium, weil die Löslichkeitsdifferenz der Kaliumsalze in heissem und kaltem Wasser meist grösser als die der Natriumverbindungen ist. [Zwischen beiden (dem Kalium näher) steht hierin das Ammon (s. S. 131), welches deshalb auch an Stelle des Kaliums, z. B. zu Alaun, verwandt wird.] Daher sind Kaliumverbindungen zu allen Verwendungen (mit Ausnahme von der zu Seife) eben so gut, zu den meisten besser brauchbar als die des Natriums. Die ersteren sind aber gegenwärtig (s. u.) theurer als die letzteren, man braucht ausserdem des höheren Molekulargewichtes des Kaliums wegen von diesem ungefähr ein Drittel mehr an Gewicht, als vom Natrium. Daher werden Kaliumverbindungen nur da allgemein verwandt, wo sie unentbehrlich sind (zu einigen Glassorten, zu Salpeter,

Dünger, Alaun, Blutlaugensalz, Kaliumchlorat, Smalte, Kaliumpermanganat u. A.).

Die Industrie begehrt das Alkali am meisten in Gestalt der technisch theueren (s. u.) Carbonate und Nitrate. Die ersteren, weil sich aus ihnen wegen der Leichtverdrängbarkeit der Kohlensäure das Alkali am leichtesten in andere Verbindungen überführen lässt. Sie verlangt für diesen Zweck nicht allgemein die Hydroxyde, weil diese sich schwierig reinigen und in eine als rein leicht erkennbare Form bringen lassen. Die Nitrate werden hauptsächlich als gebräuchlichstes Oxydations- (Explosions-) mittel und als Düngstoff verwandt. [Salpetersäure ist wahrscheinlich die einzige Form, in der die Pflanzen Stickstoff aufzunehmen vermögen.] Die Verwendbarkeit des Natriumsalzes ist wegen der Hygroscopicität desselben eine weit beschränktere, als die des Kaliumsalzes. Weit weniger begehrt die Industrie die technisch billigeren Sulfate und billigsten Chloride. [Neuerdings hat man vielfach gelernt, die letzteren an Stelle der Carbonate zu verwenden, z. B. das Kaliumchlorid in der Salpeter- und Alaunfabrikation.] Grosse Mengen von Natriumchlorid werden als Kochsalz verbraucht. Noch geringere Nachfrage herrscht nach den Sulfiden, Hyposulfiten, Chloraten, Hypochloriden, Jodiden und Bromiden.

Als Nebenproducte werden in dieser Industrie u. A. gewonnen Salzsäure, Chlor, bezhgw. Chlorkalk, Kaliumchlorat, Brom, Jod bezhgw. Bromide, Jodide, Magnesiumsalze (und Schwefel).

Kaliumverbindungen *). *Pottasche.* Rohe Pottasche, eine compacte oder krümliche, weisse, häufig von Kaliummanganat bläulich, von Kohlentheilchen grau, von Eisenoxyd oder Kupferoxydul röthlich gefärbte blasige, an der Luft sehr zerfliessliche Salzmasse. Sie besteht aus vorwiegend Bikaliumcarbonat, $CO(OK)_2$, mit grösseren Mengen von Kaliumsulfat, kleineren von Kaliumchlorid, -silicat, -phosphat, von Natriumcarbonat, Thonerde, Eisenoxyd, alkalischen Erden u. A. (s. nebenstehende Tabelle). — Gereinigte

*) Hier sind, um öftere Wiederholungen in den einzelnen Theilen zu vermeiden, alle in den verschiedenen Industrien dieses Abschnittes gewonnenen Producte im Zusammenhange besprochen.

Die verschiedenen in den Handel kommenden

Pottaschesorten	Aeusseres	Ursprung	Bestandtheile: Kalium-carbonat u. Kalium-hydroxyd (berechnet als Kalium-carbonat)	Natrium-carbonat	Kalium-sulfat	Kalium-chlorid	Preis für die Tonne in Mark	Jährliche Production in Tonnen
Amerikanische Pottasche I. Sorte			106.4	1.4	4.0	2.0	840	
Amerikanische Pottasche II. Sorte			77.2	8.2	16.1	5.6		
Amerikanische Perlasche			71.3	2.3	14.3	3.6	1020	
Toscanische Pottasche			74.1	3.0	13.4	0.9		
Illyrische „	Ganz weisse, trockene Brocken	Holzasche	89.3	0.0	1.2	9.5	780	200000
Russische „	Weissgrau od. schmutz. bläulich od. von Eisenoxyd geröthet		69.6	3.0	14.1	2.0	570	
Siebenbürger „			81.2	6.8	6.4	0.6		
Ungarische Hausasche	Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken		44.6	18.1	30.0	7.3		
Galizische Pottasche			46.9	3.6	29.9	11.1		
Raff. Schafschweisspottasche (Frankreich, Belgien, Deutschland, Oestreich)		Schafwollschweiss	72.5	4.[illegible]	5.9	6.3		1000
Französische Rübenasche I. Sorte (Belg., Deutschland, Oestreich)	Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken	Schlempekohle	90.3	2.5	2.8	3.4		12000
Französische Rübenasche II. Sorte			80.1	12.6	2.5	3.4		
Deutsche oder künstliche Pottasche I. Sorte (Deutschland, Frankreich, England)	Ganz weisse, staubfreie, mit griesartigen Körnern vermischte pulverige Masse	Kaliumchlorid bezhgw. Kaliumsulfat	92.2	2.4	1.4	2.9	750	15000
Deutsche oder künstliche Pottasche II. Sorte	Fast weisse, unregelmässige Brocken mit Pulver		84.9	8.2	2.8	3.5	690	

(raffinirte) Pottasche, Bikaliumcarbonat, $CO(OK)_2$ mit noch dem grössten Theil des in der rohen Pottasche vorhanden gewesenen Kaliumchlorids, mehr oder weniger Kaliumsilicat und -sulfat. — Die Verwendung der Pottasche ist seit Auffindung des Verfahrens, Soda weit billiger (nach Le Blanc) zu gewinnen, auf diejenigen Fälle beschränkt worden, in denen man sie nicht entbehren kann, namentlich in 1) der Fabrikation von Blutlaugensalz (weil das entsprechende Natriumsalz zu löslich ist), 2) der Schmierseifen (die Natriumseifen sind hart), 3) des Krystallglases (Natrium liefert ein weniger farbloses und weniger strengflüssiges Glas), 4) in der Smaltebereitung, 5) in der Färberei und Bleicherei, 6) in der Töpferei (zu Glasuren), 7) im Laboratorium; nur noch selten 8) in der Salpeter- und Alaungewinnung, weil man hier wie in manchen anderen Fällen gelernt hat, mit dem weit billigeren Chlorid auszukommen.

Aetzkali, Kalihydrat, kaustisches Kali, Kaliumhydroxyd: KOH kommt als Lösung oder in Gestalt von Stücken, von Pulver und von Stangen in den Handel. Die unreinen Sorten enthalten stets Kaliumchlorid und -sulfat, auch wohl Natriumsalze, sowie Thonerde, Kalk, Kieselsäure, Phosphorsäure u. s. w. — Wegen seiner Eigenschaft, organische Stoffe, namentlich Fette und Proteïnstoffe aufzulösen, wird es 1) zur Darstellung von Seife, 2) als Reinigungsmittel für leinene und baumwollene Stoffe (nicht wollene, weil es diese zerstört), als stärkstes Alkali 3) in wissenschaftlichen Laboratorien verwandt.

Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, Kaliumnitrat, $NO_2.OK$, kommt als weisses Pulver (Krystallmehl) in den Handel. Man unterscheidet a) nach der Herkunft des Productes zwischen indischem oder exotischem und einheimischem Salpeter; der erstere ist reiner und weisser als der letztere; b) nach der Art des Rohstoffs zwischen aus Natronsalpeter gewonnenem sog. Conversionssalpeter und aus Salpetererde erhaltenem. Der letztere stammt entweder von natürlicher Lagerstätte: natürlicher Salpeter, oder ist künstlich gewonnen: Plantagensalpeter. — Verwandt wird der Kaliumsalpeter als Oxydationsmittel überall da, wo die hygroscopischen Eigenschaften des billigeren Chilisalpeters dessen Verwendung ausschliessen. Am ausgedehn-

testen in der Schiesspulverfabrikation, zur Darstellung von Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, in der Feuerwerkerei, bei der Herstellung von Kaliumglas, von Glimmkohle (z. B. zum Heizen der Eisenbahnwaggons), in der Medicin und im Laboratorium, als Fluss- und oft gleichzeitig als Oxydationsmittel in der Metallurgie und im metallurgischen Laboratorium.

Beim Zusammenschmelzen von 2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter entsteht der schwarze Fluss. Derselbe ist durch den Kohlenstoff, der sich aus dem Weinstein abgeschieden hat und durch die unzureichende Menge Salpeter nicht vollständig oxydirt wurde, schwarz gefärbt. Er wirkt als Fluss- und Reductionsmittel beim Umschmelzen von Metallen und wird zweckmässig (billiger) durch ein Gemenge von Pottasche und Russ ersetzt. [Bei Reductionen wirkt der aus Weinstein und Salpeter erschmolzene wegen der feineren Vertheilung des Kohlenstoffs kräftiger.] — Der weisse Fluss, durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Salpeter und Weinstein erhalten, wobei aller Kohlenstoff des letzteren oxydirt wurde, wirkt als Fluss- und Oxydationsmittel. Er wird zweckmässig (billiger) durch ein Gemisch von Pottasche mit wenig Salpeter ersetzt. — Der Schnellfluss von Beaumé ist ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefelpulver und 1 Th. Sägespähnen, womöglich von harzreichem Holz. Er bringt solche Metalle leicht zum Schmelzen, die wie Silber und Kupfer leichtschmelzbare Schwefelmetalle geben. — Knallpulver, ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 2 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Schwefel explodirt etwas erwärmt unter heftigem Knall in Folge plötzlicher Entwickelung grosser Gasmengen: $6NO_2.OK + 2CO(OK)_2 + 5S = 6N + 2CO_2 + 5SO_2(OK)_2$.

Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl, kommt achtzig- bis neunundneunzigprocentig in den Handel, es ist gegenwärtig der hervorragendste Lieferer von Kalium für die Industrie. Es wird zur Fabrikation von Salpeter (in grösster Menge), von Alaun [dazu genügt achtzigprocentiges Chlorkalium], von Kaliumchlorat, von Bikaliumsulfat, zur Darstellung von Pottasche [verlangt fünfundneunzig- und mehrprocentiges Chlorkalium, die Pottasche ist reiner als die aus anderen Quellen stammende] und anderen, auch als Düngmittel verwandt.

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, $ClO_2.OK$, wird wegen seines starken Oxydationsvermögens namentlich in der Feuerwerkerei, zu den Zündpillen der Hinterlader, Zündhütchen, Feuerwerksätzen u. A., ferner in der Zeugdruckerei z. B. zur Erzeugung des Anilinschwarz, violetter Farben aus dem Dimethylanilin u. A. verwandt. — 1872 wurden

in Grossbritannien 7500 T. Kaliumchlorat im Werthe von 1600000 M. dargestellt.

Schwefelsaures Kalium, Bikaliumsulfat, $SO_2(OK)_2$ kommt in gelblichen bis weissen Krystallkrusten und als weisses krystallinisches Pulver in den Handel und wird in der Glas-, Pottasche- und Alaunfabrikation, als Dünger und in der Medicin (wenig) verwandt.

Natriumverbindungen. *Soda*, Binatriumcarbonat $CO(ONa)_2$, kommt je nach der Abstammung (s. u.) in den Handel I. (in sehr geringer Menge) als natürliche Soda, II. (in grösstem Umfange) als künstliche Soda.

I. *Natürliche Soda:* 1) Ungarische Soda (Szekso, sprich Seekscho), Auswitterungsproduct, steinharte Stücke von bläulich weisser Farbe, zum Theil mit einer lockeren Verwitterungsrinde bedeckt. Zusammensetzung: 89,8 Proc. Binatriumcarbonat, 4,3 Proc. Natriumchlorid, 1,6 Proc. Binatriumsulfat, 1,5 Proc. Natriumphosphat, 1,6 Proc. Natriumsilicat, Magnesium- und Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde und Bikaliumsulfat. 2) Aegyptische Soda, Trona (daher der Name „Natron", der übrigens auch von „Nitrum" abgeleitet wird). Auswitterungsproduct, mit 26—64 Proc. sog. Sesquicarbonat: $CO(ONa)_2, 2CO.OH.(ONa), 2H_2O$ und grösseren Mengen von Natriumsulfat, Natriumchlorid und Wasser. Sie geht mit Wüstensand gemischt in Ziegelform in den Handel. 3) Urao, Auswitterungsproduct in Südamerika. 4) Barilla- oder Alicante-Soda, aus Salzpflanzen in Spanien gewonnen mit 25—30 Proc. Binatriumcarbonat. 5) Salicor, aus Salzpflanzen am Mittelmeer (Narbonne) gewonnen mit 14—15 Proc. Binatriumcarbonat. 6) Blanquette, gleichfalls aus Salzpflanzen am Mittelmeer gewonnen mit 3—8 Proc. Binatriumcarbonat. 7) Araxessoda, ähnliches Product aus Armenien u. A.

II. *Künstliche Soda**): 1) (seltener) Rohsoda mit

*) Die Bezeichnungen der verschiedenen Sodasorten: Rohsoda, Sodasalz, raffinirte Soda, doppeltraffinirte u. s. w. werden nicht allgemein für die gleichen Producte gebraucht. — Immer versteht man aber unter Rohsoda das wenigstreine Erzeugniss, unter Sodasalz das durch Auflösen der Rohsoda und Wiederabscheiden in der Wärme gewonnene Product: $CO(ONa)_2, H_2O$, unter krystallisirter die reinste, bei niedriger Temperatur aus siedendgesättigter Lösung abgeschiedene: $CO(ONa)_2, 10H_2O$.

66—69 Proc. Binatriumcarbonat, 14—16 Proc. Natriumhydroxyd, 10—12 Proc. Natriumsulfid, -sulfit und -hyposulfit. [Nach Wagner soll sogar das erste, roheste Reactionsproduct der Sodafabrikation, welches noch die gesammte Menge des sog. Sodarückstandes (Calciumsulfid) enthält, zur Fabrikation von Glas, Seife u. A. verwandt werden.] 2) Raffinirte Soda, Sodasalz: 75—80 Proc. Natriumcarbonat, bis zu 10 Proc. Natriumhydroxyd, ungefähr 3 Proc. Natriumchlorid, 3—10 Proc. Natriumsulfat, 0,5 bis 1,2 Proc. Hyposulfit, Natriumsulfid, Thonerde und Kieselsäure (in grösster Menge verbraucht). 3) Krystallisirte Soda, $CO(ONa)_2$, $10H_2O$, das reinste Product, enthält aber noch geringe Mengen von den in der raffinirten Soda vorhandenen Verunreinigungen. Die Verwendung ist nur durch die Höhe des Wassergehaltes (63 Proc.) und die dadurch bedingte Höhe der Transportkosten beschränkt. Zwei Fünftel aller Soda werden in dieser Gestalt verbraucht. (S. Tabelle auf folgender Seite.)

Die Soda wird in Deutschland, Russland u. s. w. nach dem procentischen Gehalt an $CO(ONa)_2$ verhandelt, in England nach Na_2O (Na_2O = 32) gerechnet, in Frankreich (Decroizilles) nach Graden, welche angeben, wie viele Gewichtstheile Schwefelsäuremonohydrat von 100 Theilen der Soda neutralisirt werden. — 100,02 deutsche Grade sind = 59,27 englischen und = 92,47 Graden nach Decroizilles.

Soda wird in der Glas-, Seifenfabrikation, in der Färberei, Bleicherei und Zeugdruckerei, zum Waschen der Wolle und Seide, zu medicinischen, wissenschaftlichen und vielen anderen Zwecken verwandt.

Statistik. I. Natürliche Soda. Ausfuhr aus Alexandria jährlich 2500 T. ägyptischer Soda, aus Ungarn nur noch geringe Mengen, angeblich 175 T. Die Production ging dort von 1852 bis 1872 auf ein Fünftel herab. Alle sonst gewonnene natürliche Soda wird in den Ländern der Gewinnung verbraucht. II. Künstliche Soda. Aus Kochsalz wurden 1875 annähernd 610000 T. gewonnen; davon lieferte England zwei Drittel, Frankreich ein Sechstel, das deutsche Reich ein Fünfzehntel, Oestreich ein Dreissigstel. England führt mehr als die Hälfte seiner Production aus und zwar gehen zwei Fünftel davon nach Amerika, ein Fünftel nach Deutschland. Im deutschen Reiche ist die Sodafabrikation von 1867 bis 1872 um die Hälfte gestiegen. 1872 wurden in 15 Fabriken 36227 T. calcinirter Soda, in 8 Fabriken 6439 T. krystallisirte Soda, in 9 Fabriken 1986 T. Aetznatron dar-

Bestandtheile verschiedener Sodasorten des Handels (nach Brown) *).

	Natrium-carbonat	Natrium-hydroxyd	Natrium-sulfat	Natrium-sulfit	Natrium-hyposulfit	Natrium-sulfit	Natrium-chlorid	Natrium-aluminat	Natrium-silicat	Unlösliches
I. Sodasalz	68,90	14,43	7,01	2,23	Spur	1,31	3,97	1,01	1,03	0,81
II. Calcinirte Soda . . .	71,61	11,23	10,20	1,11	Spur	—	3,05	0,92	1,04	0,31
III. Raffinirtes Salz . . .	79,64	2,71	8,64	1,23	Spur	Spur	4,12	1,17	1,23	0,97
IV. Raffinirte Soda . . .	84,00	1,06	8,56	Spur	—	—	3,22	1,01	0,98	0,71
V. Doppelt raffinirte Soda.	87,86	0,28	9,76	—	—	—	—	0,71	0,31	0,49
VI. Calcinirte Soda aus Krystallen	98,12	—	1,07	—	—	—	0,74	—	—	—

*) Nach Herrn Director Heydenreichs gefälliger Angabe: I. Das in den Pfannen ausgeschiedene Salz, II. Dasselbe, im Ofen calcinirt (ein Theil des Natrons ist carbonisirt). III. Die ausgesoggten Salze aus aufgelöstem, uncalcinirtem Sodasalz (I). IV. Die ausgesoggten und calcinirten Salze aus aufgelöster Soda (II). V. Nochmals aufgelöste Salze von IV, ausgesoggt und calcinirt.

gestellt. Aus Kryolith gewann man 1867 in Deutschland in 5 Fabriken 5500 T. calcinirter Soda.

Natriumbicarbonat, zweifach saures, saures kohlensaures Natrium, Mononatriumcarbonat, CO . OH . ONa, wird zur Entwickelung von Kohlensäureanhydrid (Brausepulver, einige Brodsorten) und als sehr milde wirkendes Alkali, z. B. zum Entsäuern des Bieres, zum Entschälen der Seide und zur Reinigung von Wolle, neuerdings auch in der Cementfabrikation (Wagner) verwandt.

Natriumsalpeter, Kubischer-, Chili-, Perusalpeter, Natriumnitrat, NO_2.ONa, kommt grobkrystallisirt in den Handel und enthält: 94,03 Proc. Natriumnitrat, 0,31 Proc. Natriumnitrit, 1,52 Proc. Natriumchlorid, 0,64 Proc. Kaliumchlorid, 0,92 Proc. Natriumsulfat, 0,29 Proc. Natriumjodat und Kaliumjodat, 0,93 Proc. Magnesiumchlorid, 1,96 Proc. Wasser, Spuren von Borsäure. Wegen seiner Hygroscopicität ist die Verwendung eine beschränktere als die des Kaliumsalzes. Er wird verwandt zur Fabrikation von 1) (in grösstem Umfange) Kaliumsalpeter und 2) von Salpetersäure, ferner als Oxydationsmittel bei der Darstellung von 3) Schwefelsäure, 4) Arsensäure und Arseniaten, 5) von Sprengpulver, 6) in der Glasfabrikation (zur Oxydation des Eisens und Mangans), 7) (in geringem Umfange) zum Einpökeln des Fleisches, 8) zur Regeneration des Braunsteins, 9) versuchsweise zum Frischen des Eisens u. A. (Wagner empfiehlt den Salpeter zur Fortschaffung des Schwefels aus den Concentrationssteinen und des Arsens aus der Nickelspeise, s. Metallgewinnung.) Er wird 10) als Stickstoffnährstoff für die Pflanzen zum Düngen verwandt.

Glaubersalz, Sulfat, Binatriumsulfat, $SO_2(ONa)_2$, mit in der Regel 93—97 Proc. Binatriumsulfat, 2—3 Proc. Natriumchlorid. Rohes Sulfat (salt-cake) enthält durchschnittlich: 96,50 Proc. Natriumsulfat, 0,75 Proc. Natriumchlorid, 0,54 Proc. Chlorwasserstoffsäure (freie), 0,46 Proc. Schwefelsäure (freie), 1,00 Proc. Calciumsulfat, 0,30 Proc. Eisenoxyd, 0,25 Proc. Kieselerde, 0,20 Proc. Feuchtigkeit. Es wird 1) (in grösster Menge) zur Darstellung von Soda, 2) an Stelle dieser in der Glasfabrikation (dazu muss es eisenfrei sein), 3) zur Ultramarinfabrikation, 4) (grobkrystallisirt) zum Verfälschen der Soda u. A. verwandt. Statistik. 1875 wurden in Stassfurt 125000 T. gewonnen.

Kochsalz, Natriumchlorid, NaCl, wird unterschieden a) nach der Herkunft: Steinsalz, Seesalz, Soolsalz, b) nach der Grösse der Krystalle: grob-, mittel- und feinkörniges Salz, c) nach dem Grade der Ausbildung der Krystalle: vollkommen ausgebildete, daher rauh und scharf sich anfühlende Würfel: Salz von scharfem Korn, und unvollkommen ausgebildete, tafelförmige oder spiessige Krystalle, welche sich mit der Hand zusammenballen lassen: Salz von mildem Korn. Sonntagssalz ist ein grobkörniges Salz, weil es langsam (an Sonn- und Feiertagen, wo nicht gearbeitet wird) auskrystallisirte. — Es wird a) wegen seiner physiologischen Unentbehrlichkeit als Nahrungsmittel (der Mensch braucht 7—8 Kg. im Jahre), als Speise- und Viehsalz (und als Düngmittel) benutzt. Kochsalz ist b) der Lieferer von fast sämmtlichem in der Industrie verbrauchtem Natrium (namentlich zu Soda), ferner von allem Chlor, aller Salzsäure, allem Chlorkalk, allen sonstigen chlorhaltigen Erzeugnissen u. s. w. — Unmittelbar als solches wird es gebraucht in der Seifenfabrikation, zum Gerben, zum Glasiren von Thongeschirr (um ein leichtflüssiges Natriumsilicat zu erzeugen), bei metallurgischen Processen, namentlich der Abscheidung des Silbers, zum Conserviren von Holz (Schiffsholz und Schwellen), von Nahrungsmitteln (Fische, Fleisch, Butter). Dabei erhöht ein Zusatz von 2 Proc. Calciumchlorid die Wirkungskraft des Kochsalzes.

Statistik. 1874 wurden 5900000 T. Kochsalz dargestellt, davon lieferten: England 1840000 T., Russland 1250000 T., Oestreich-Ungarn 600000 T., Frankreich 525000 T., Italien 350000 T., Portugal und Spanien 700000 T., das deutsche Reich 600000 T., die Schweiz 35000 T. 1872 gewann man im deutschen Zollgebiete etwa 550000 T. Kochsalz. Davon lieferten Preussen 281021 T., Bayern (Berchtesgaden, Reichenhall, Traunstein, Rosenheim) 49287 T., Württemberg 83121 T., Baden 26232 T., Hessen 15741 T., Mecklenburg 2863 T., Thüringen 62535 T., Braunschweig 4982 T., Anhalt 4188 T., Elsass-Lothringen 35882 T. Von dieser Production waren 24,1 Proc. Steinsalz, 67 Proc. wurden in 30 Staatswerken (8 Steinsalzwerken, 22 Salinen), 32,3 Proc. in 39 Privatsalinen, 0,7 Proc. in 15 Fabriken als Nebenproduct gewonnen. Verbraucht wurden 250000 bis 300000 T. als Nahrungsmittel, 85000 T. als Viehsalz, 2500 T. zum Düngen, 100000 T. gingen in die chemische Industrie und von diesen drei Viertel in die Sodafabrikation. Mehr als 50000 T. wurden exportirt. Die Besteuerung betrug 120 M. für die Tonne, in Summa 33 Mill. M., 0,95 M. auf den Kopf der Bevölkerung.

Um das der Steuer nicht unterworfene Vieh-, Düng- und zu gewerblichen Zwecken verwandte Salz vor der Verwendung als

Speisesalz zu sichern, muss es gesetzlich dazu unbrauchbar gemacht (denaturirt) werden. Dies geschieht bei Viehsalz mit Eisenoxyd, Holzkohlenpulver und Wermuth, bei Düngsalz mit Russ, bei Gewerbesalz mit Thran, Eisenoxyd, Kienruss, Braunstein, Smalte, Mennige, Steinkohle, Mineralöl, Schwefelsäure. — Die Denaturirungskosten betragen für die Tonne Gewerbesalz 2 M., für die Tonne Viehsalz 1 M.

Aetznatron, Seifenstein, Sodastein, Natriumhydroxyd, NaOH, kommt in Gestalt weisser, mehr oder weniger blau oder rothgefärbter Brocken, mit denselben Verunreinigungen wie die Rohsoda, aus England auch in Form sehr reiner grosser Krystalle, in den Handel. Es wird, weil es billiger als Soda ist, überall da, wo man jene entbehren kann, wo keine so grosse Reinheit erfordert wird, verwandt, so zum Neutralisiren, Beseitigen von Säuren, in der Theer- und anderen Industrien, in der Färberei und Druckerei; am ausgedehntesten (unentbehrlich) in der Seifenfabrikation, zur Bereitung von Natronwasserglas, neuerdings in grosser Menge zur Erzeugung von Holzcellulose für die Papierfabrikation.

Unterschwefligsaures Natrium, Natriumdithionit, Natriumhyposulfit: $SO_2 . SNa . ONa, 5 H_2O$, kommt in Gestalt von Krystallbruchstücken in den Handel. — Es wird wegen seiner Lösungsfähigkeit für Silberhalogenverbindungen (bildet damit leicht lösliche Doppelsalze) in grosser Menge in der Photographie, in kleiner in der Silbergewinnung nach Patera (s. Metallurgie) verwandt. Wegen seiner Reductionsfähigkeit benutzt man es zur Fortnahme des bei der Chlorbleiche, namentlich in der Papierfabrikation überschüssig zugesetzten Chlors (als sog. Antichlor), in den jodometrischen Bestimmungsmethoden, in der Kattundruckerei, ferner in der Fabrikation von Anilin- und Aldehydgrün, in neuerer Zeit auch zur Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure (s. d.). Man verwendet es auch an Stelle der Soda beim Waschen. [Bleihyposulfit wird bei der Herstellung der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen benutzt.] — Die Rhenania bei Aachen stellt jährlich 100 T., die Fabrik in Aussig 300 T. unterschwefligsaures Natrium dar.

Nebenproducte. *Brom*, kommt in der Regel in Flaschen von 2,5 Kg. in den Handel. Es wird verwendet zur Darstellung von Methyl-, Aethyl- und anderen Kohlenwasserstoffbro-

müren in der Theerfarbenfabrikation, zum Desinficiren, im wissenschaftlichen Laboratorium; *Bromsalze*, namentlich Kaliumbromid, werden in der Photographie zur Darstellung von lichtempfindlichem Silberbromür und als Arzneimittel verwandt. [Der Versuch in der Farbenfabrikation, das Jod durch das billigere Brom zu verdrängen, ist wegen der geringeren Reactionsfähigkeit der Bromide, der Flüchtigkeit der letzteren und wegen des geringeren Glanzes der damit erzielten Farbentöne nur theilweise gelungen.] Statistik. 1875 wurden etwa 123 T., davon in Stassfurt 50 T., in Frankreich 5 T., in Schottland 15 T., in Nordamerika 53 T. gewonnen.

Jod des Handels enthält nach Wanklyn (1872) ungefähr, beste Sorte: 88,61 Proc. Jod, 0,52 Proc. Chlor, 0,72 Proc. Asche, 10,15 Proc. Wasser. Geringere Sorten: 76,21 Proc. Jod, 0,88 Proc. Chlor, 1,11 Proc. Asche, 21,80 Proc. Wasser. — Es wird wie das Brom in der Fabrikation der Theerfarbstoffe (aber in grösserem Umfange), zur Darstellung von Jodsalzen, namentlich Kaliumjodid für die Photographie (wie Brom) und in der Medicin verwandt.

Statistik. 1874 wurden 202 T. Jod gewonnen. Davon lieferten Schottland und Irland 121 T., Frankreich 51 T., Peru (aus Salpeter) 30 T. — 1869 verwandte man 45 T. (nach Wagners Schätzung jetzt mehr als das Doppelte) zur Farbenfabrikation. Eine einzige Fabrik in Berlin stellt jährlich 15 T. Kaliumjodid für die Photographie dar.

Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure, HCl. Kommt als rohe Salzsäure von 1,21 spec. Gew., häufig durch Eisen oder organische Stoffe gelb gefärbt, namentlich durch Arsen verunreinigt, und als reine (von Arsen mehr oder weniger freie) Salzsäure in den Handel. [Sie wird in gläsernen Ballons, in England in mit Kautschuk ausgekleideten Fässern versandt]. — Salzsäure ist die billigste Säure, wird daher a) überall da verwandt (namentlich zum Lösen), wo eine andere, theuerere, entbehrlich ist, so 1) zur Reinigung (Wiederbelebung) der Thierkohle (dazu ist reine erforderlich) [eine Rübenzuckerfabrik, welche 9000 T. Rüben verarbeitet, braucht 400 bis 500 Ballons Salzsäure]. 2) Um in der auf Alkohol zu verarbeitenden Rübenmelasse den Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen. 3) Zur Zersetzung der Kalkseife, welche sich in Baumwollgeweben bei der Behandlung derselben mit Kalk (zum Entfetten) niedergeschlagen hat.

4) Bei hüttenmännischem Verfahren, namentlich der Kupfergewinnung. 5) In der Fabrikation von Leim, Superphosphat und Phosphor. 6) Zur Abscheidung des Schwefels (Regenerirung) aus den Rückständen der Sodafabrikation. — Salzsäure wird b) (in grösster Menge) zur Gewinnung von Chlor behufs Darstellung von Chlorpräparaten, namentlich Chlorkalk (und Kaliumchlorat), c) zur Darstellung von Salzen, namentlich Salmiak u. A. verwandt.

Chlorkalk, Bleichkalk, ein weisses, nach unterchloriger Säure riechendes Pulver, welches sich zum Theil in Wasser löst. Es wurde zuerst (1799) von Tennant fabricirt.

Man fasste den Chlorkalk früher als ein Gemenge von Calciumhypochlorid mit Calciumchlorid und Calciumhydroxyd auf und nahm an, dass sich bei der Abscheidung von Chlor aus dem Chlorkalk durch eine Säure das Calciumhypochlorid und das Calciumchlorid gleichzeitig betheiligten: z. B. $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2SO_2(OH)_2 = 4Cl + 2SO_2.O_2Ca + 2H_2O$. Neuere interessante Untersuchungen von Kolb, Scheurer-Kestner, Göpner, Wolters, Richters und Junker, Schorlemmer, Kraut, Stahlschmidt u. A. sind noch nicht zu einem übereinstimmenden Abschluss gediehen, haben aber festgestellt, dass im Chlorkalk, wiewohl er wechselnde Mengen von Calciumchlorid und Calciumhydroxyd enthält, die chlorirende Wirkung von einer wahrscheinlich $CaOCl.Cl$ zusammengesetzten Verbindung herrühre: $CaOCl.Cl + SO_2(OH)_2 = Cl_2 + SO_2O_2Ca + H_2O$. — Frisch bereiteter Chlorkalk enthielt (G. E. Davis 1873) 42,851 Proc. Chlor, 43,400 Proc. Kalk, 1,513 Proc. Kohlensäureanhydrid, 0,524 Proc. Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, 0,220 Proc. unlösliches, 11,492 Proc. Wasser. Von dem vorhandenen Chlor wurden 3,8 Proc. durch Säure nicht abgeschieden („unwirksames Chlor“).

Der Gehalt an wirksamem Chlor beträgt 20—35 Proc., im Durchschnitt 25 Proc. Chlorkalk soll monatlich etwa 0,63 Proc. an wirksamem Chlor verlieren. Die Eigenschaft, Sauerstoff zu entwickeln, ist mitunter Veranlassung von Explosionen. — Man bezeichnet den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor durch Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika drücken dieselben direct Gewichtsprocente aus, in Frankreich Volumprocente, d. h. die Anzahl von Litern Chlorgas bei 0° C. und 760 Mm. Druck, welche aus 1 Kg. Chlorkalk entbunden werden können. — Der Kalk dient im Chlorkalk nur als Ansammlungsmittel für das Chlor, welches durch Säure (s. oben) sofort entbunden wird. Das Chlor wirkt vorzugsweise durch seine grosse Affinität zu Wasserstoff, vielleicht durch Abscheidung von Ozon aus Wasser. — Es wird in dieser Eigenschaft 1) (am

ausgedehntesten) zum Bleichen, d. h. Zerstören von Farbstoffen verwandt. Dabei wirkt es entweder unmittelbar wasserstoffentziehend oder oxydirend: $Cl_2 + H_2O = O + 2HCl$. Stickstoffhaltige organische Stoffe werden in Folge von Substitution durch Chlor gelb gefärbt. In gleicher Weise benutzt man es 2) zur Desinfection, 3) zur Erzeugung weisser Muster auf türkischrothgefärbtem Zeuge. Seine Affinitätsstärke wird verwerthet in der Fabrikation von 4) Jod, 5) rothem Blutlaugensalz, 6) Kaliumpermanganat u. A. Als ausgezeichnetes Lösungsmittel wirkt es bei der 7) Gold- und Platingewinnung, 8) der Entzinnung von Weissblechabfällen. Es dient 9) zur Darstellung wichtiger Präparate, z. B. Chloroform, Chloral u. A., ferner in der Medicin. Statistik. 1874 wurden in Grossbritannien und England 85000 T. Chlorkalk im Werthe von 6000000 M. erzeugt. Davon stellte man etwa zwölf Siebzehntel (in 47 Fabriken) nach dem Verfahren von Weldon (s. unten), je zwei Siebzehntel nach dem älteren und nach dem von Dunlop, ein Siebzehntel nach dem von Deacon dar.

Chlormagnesium, Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, ausgezeichnet durch grosse Hygroscopicität, Leichtlöslichkeit (und Leichtzersetzbarkeit bei hoher Temperatur in Magnesia und Salzsäure). — Es wird noch nicht dem Umfange seines Vorkommens entsprechend verwandt 1) zu Desinfectionsmassen, z. B. der Süvernschen (Kalk, Theer, Magnesiumchlorid), 2) zu Sorelschem Cement, (versuchsweise 3) zum Klären und Neutralisiren des Zuckersaftes), neuerdings 4) ausgedehnt namentlich in England als Zusatz zu den Schlichten in der Weberei.

Die Schlichtmaterialien, Stärke, Isländisch- oder Caragheenmooskleister, mit denen man die Fäden tränkt, um sie fester zu machen, schimmeln und trocknen leicht. Man stellte die Webstühle daher in feuchte Räume und schädigte dadurch wie durch die entwickelten schädlichen Zersetzungsproducte die Gesundheit der Arbeiter. Der Zusatz von Magnesiumchlorid schützt die Schlichten vor Zersetzung, hält sie vermöge der Hygroscopicität dieses Salzes feucht und absorbirt das von den Arbeitern ausgedünstete Ammoniak.

Es ist auch 5) an Stelle von Calciumchlorid und Manganchlorid zur Darstellung von Bariumchlorid benutzt. 6) Zur Darstellung von Salzsäure (Balard) beim Erhitzen mit Wasserdampf: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$ hat man es noch nicht ausgedehnt verwandt, weil die Zersetzung un-

vollständig und die erfolgende Salzsäure zu verdünnt ist. Auch die Vorschläge zur Benutzung für metallurgische Zwecke, zur Darstellung von Chlor (mit Braunstein) und zur Wiederbelebung des Braunsteins nach Weldon haben noch keinen Eingang gefunden. Preis (in Stassfurt) 60 M. für die Tonne.

Schwefelsaures Magnesium, Magnesiumsulfat $SO_2 . O_2Mg$ kommt als Bittersalz, $SO_2 . O_2Mg, 7 H_2O$, und als „Blockkieserit" in Gestalt von schmutzigweiss aussehenden Parallelipeden oder Cylindern von 25—30 Kg. in den Handel. Kieserit enthält 55—60 Proc. Magnesiumsulfat, 8—10 Proc. Calciumsulfat (freie Anhydritkrystalle), 2—4 Proc. Natriumchlorid, 0—0,5 Proc. Magnesiumchlorid, 0—0,5 Proc. unlösliche Stoffe (Mergel, Boracit u. s. w.), Rest Wasser. Also ein unreines Bittersalz mit 3—3½ Mol. Krystallwasser. — Es wird namentlich 1) zum Appretiren (d. h. erschweren) der Zeuge, 2) in der Medicin (Bittersalz) verwandt. Weil es das billigste Sulfat (enthält 49 Proc. Schwefelsäure) ist, benutzt man es an Stelle der theueren Schwefelsäure zur Fabrikation von 3) Glaubersalz, von 4) Alaun, von 5) Blanc fixe (Bariumsulfat), von 6) Annaline oder Perlweiss (gefälltes Calciumsulfat), 7) zum Füllen der Papiermasse, 8) zur Darstellung des zu gleichen Zwecken verwandten Magnesiaweiss (Gemisch von Magnesia und Perlweiss, bezghw. Blanc fixe), 9) zum Düngen (besser als Gyps), vorschlagsweise zur Darstellung künstlicher Steinmassen (Magnesiumsulfat und Aetzkalk). Versuche, das Ammoniak aus den Gas- und Cloakenwässern mit Monocalciumphosphat und Magnesiumsulfat als Ammonmagnesiumphosphat zu fällen, sind bislang erfolglos geblieben. Preis: 3 - 8 M. für die Tonne.

Rohstoff. Die mineralische wie die organische Natur liefern in dem festen und flüssigen Theil der Erdrinde von den Alkalien vorzugsweise die Carbonate, Nitrate und Chloride des Kaliums und Natriums. In zugänglichster Form sind Natriumsalze vorhanden und zwar 1) (am reichsten) als Natriumchlorid (wenig Bromid und Jodid) im Meerwasser, dem aus diesem durch freiwillige Krystallisation entstandenen Steinsalz und den aus letzterem herstammenden Salzquellen (Soolen), Salzseen, Salzsümpfen, Salzefflorescenzen (Steppen-

salz) und Salzpflanzen; 2) als Natriumnitrat in den Salpeterlagern Südamerikas (Peru, Chili); 3) als Natriumfluorid im Kryolith (auf Grönland); 4) (in geringem Umfange) als Natriumcarbonat, welches aus den sog. Salzsteppen auswittert oder aus Salzseen krystallisirt oder aus Salzpflanzenasche gewinnbar ist. — Von Kaliumsalzen ist technisch am leichtesten gleichfalls 1) das Chlorid und zwar wie Natriumchlorid aus dem Meerwasser und dessen Derivaten, aber in weit geringerem Umfange als dieses, zu gewinnen. Auch das 2) Nitrat ist wie Natriumnitrat, aber ebenfalls in geringerer Menge als dieses, im (indischen) Salpeter gegeben. 3) Ausgedehnt, aber sehr vertheilt und daher nur kostspielig gewinnbar, werden organische Kaliumsalze von allen Landpflanzen geliefert. Man kann sie bei der Verbrennung von Holz, häufig auch als Nebenproduct in Gewerben, welche Pflanzenstoff anderweitig verarbeiten, z. B. in der Zucker-, Wein-, Wolleindustrie, in Gestalt des Carbonats erhalten. Noch schwieriger gewinnbar sind Kaliumverbindungen aus kaliumhaltigen Mineralien, z. B. Feldspath.

Demnach liefert das Meer und seine Derivate (Steinsalz, Soolen u. s. w.) vorzugsweise Natrium- (daneben auch Kalium-) verbindungen und zwar vorherrschend als Chloride, wenig als Sulfate, Bromide, Jodide und Carbonate. Die feste Erdkruste liefert dagegen mehr Kalium- (daneben auch Natrium-) verbindungen, die ersteren als organische Salze, welche sich bequem (durch Veraschung) in Carbonate überführen lassen. — Das Meerwasser und seine Derivate enthalten ausser den Alkalisalzen noch Magnesiumverbindungen, namentlich Sulfat und Chlorid. In den von der festen Erdkruste gelieferten Rohstoffen sind gleichfalls mitunter andere Bestandtheile (Aluminium, Jod, Fluor) vorhanden. Dieser Umstand, sowie die bei der chemischen Verarbeitung jener Rohstoffe benutzten Hülfsstoffe (Schwefelsäure, Kalk) bedingen die Entstehung von zahlreichen (Nichtalkali-) Nebenproducten in dieser Industrie. (S. nebenstehende Tabelle.)

Das Meerwasser enthält 96,470 Proc. Wasser, 2,700 Proc. Natriumchlorid, 0,360 Proc. Magnesiumchlorid, 0,230 Proc. Magnesiumsulfat, 0,140 Proc. Calciumsulfat, 0,070 Proc. Kaliumchlorid, 0,003 Proc. Calciumcarbonat, 0,002 Proc. Magnesiumbromid (Regnault). Diese Salze, besonders die des Kaliums und Magnesiums, sind in den Derivaten des Meerwassers, zu mannigfachen Doppelsalzen verbunden, vorhanden. Die Steinsalzlager enthalten

Uebersicht der Alkaliquellen:

Quellen			Producte		
			Kaliumsalze	Natriumsalze	Andere Verbindungen (Nebenproducte)
Meer und seine Derivate	mineralischer Rohstoff	Steinsalz, Soolen Meerwasser, Seen, Steppen u. s. w.	Kaliumchlorid	(Natriumcarbonat) Natriumchlorid	Magnesiumsulfat Magnesiumchlorid Magnesiumbromid (Brom)
	organischer Rohstoff	Meerespflanzen (Algen) Salzbodenpflanzen	Kaliumchlorid Kaliumjodid (Kaliumsulfat)	(Natriumsulfat) Natriumcarbonat	
Festland	mineralischer Rohstoff	Salpeter Kryolith (Feldspath)	Kaliumnitrat Kaliumcarbonat	Natriumnitrat andere Natriumsalze	Aluminiumverbindungen (Alaun)
	organischer Rohstoff	Pflanzen Melasse Wollschweiss	Kaliumcarbonat (Kaliumchlorid und sulfat)	(Natriumcarbonat)	

dieselben nicht immer alle, selten im gleichen Verhältniss, weil die Abscheidung nicht immer an der gleichen Stelle vollständig stattfand oder (meist) ein mehr oder weniger grosser Theil der leicht löslichen Salze nachträglich wieder gelöst und entfernt wurde. Die Soolen sind in Folge dessen in der Regel noch verschiedener vom Meerwasser als die Steinsalzlager. In den Salz- und Meerespflanzen bezhgw. in deren der Verarbeitung unterworfenen Asche (Kelp, Varech, Barilla, Blanquette u. s. w.) ist das procentische Verhältniss der einzelnen Bestandtheile bedingt durch die physiologischen Functionen der Pflanze und die Verbindungsform der Salze zum Theil ein anderes, als die Salze des Meerwassers zeigen. Die Meerespflanzen nehmen z. B. verhältnissmässig viel Jodide auf, sie, sowie die auf mit Salzwasser getränktem Boden gewachsenen Pflanzen enthalten die Alkalien grösstentheils an organische Säuren gebunden, daher in der Asche als Carbonate; sie nehmen keine Magnesiumsalze auf. — In den vom Meerwasser unmittelbar herrührenden Rohstoffen (Meerwasser, Steinsalz, Soolen, Steppensalz u. A.) herrscht Kochsalz vor, dann folgt der Menge nach Magnesiumchlorid, dann Magnesiumsulfat, darauf Kaliumchlorid und Calciumsalze, dann die Bromide (grösstentheils Magnesiumbromid). Die Jodide sind in so geringer Menge vorhanden, dass sich ihre Gewinnung nur aus den natürlichen Ansammlern derselben, den Algen, verlohnt.]

Nitrate entstanden und entstehen überall da, wo stickstoffhaltige, organische Stoffe bei Zutritt warmer, feuchter Luft (daher in poröser, lockerer Erdschicht) mit Alkalien oder alkalischen Erden in Berührung kommen. Dabei bildet sich zunächst Ammoniak, welches darauf zuerst zu salpetriger Säure, dann zu Salpetersäure oxydirt wird. Atmosphärischer Stickstoff wirkt bei der Salpeterbildung nicht mit. [Die in neuerer Zeit aus der Atmosphäre durch Oxydation mittelst Ozon gewonnene Salpetersäure entstammt wahrscheinlich dem Ammoniak der ersteren.] Salpeter lässt sich daher auch künstlich (Plantagensalpeter) erzeugen. Vor Entdeckung der Natriumnitratlager in Südamerika wurden erhebliche Mengen auf diese Weise dargestellt. Die Bildung in einer Gegend ist eine um so raschere und ergiebigere, je höher die Temperatur der Luft ist und je weniger Regen, der den eben gebildeten Salpeter wieder fortwaschen würde, dort fällt. Daher erklärt sich der Reichthum der Tropen (Indien, Südamerika) an Nitraten und die grössere Schwierigkeit, ihn im nördlichen Europa zu erzeugen. — Die Natur liefert grössere Mengen des weniger werthvollen Natriumsalzes (Peru, Chili), als der gesuchteren Kaliumverbindung (Indien). [Auch salpeterreiche Pflanzen, wie Amaranthus Blitum, Amaranthus atropurpureus und melancholicus sind zur Salpetergewinnung in Vorschlag gebracht worden.]

Die ursprüngliche Quelle der vom Festland gelieferten Kaliumverbindungen sind die verschiedenen Feldspatharten (wesentlich Kalium-Aluminiumsilicat). Aus diesen nehmen die Pflanzen das durch Verwitterung derselben assimilirbar gewordene Kalium in reicher Menge auf, sammeln es in sich an und werden dadurch eine bequemer (durch Veraschung) ausbeutbare Quelle für Kaliumcarbonat als Feldspath. Die Veraschung ist aber nur dann ein

öconomisches Verfahren, wenn das Product dabei als Nebenproduct entweder bei der Wärmeerzeugung mittelst Holz oder bei sonstiger Verarbeitung und Verwendung von Pflanzenstoff gewonnen wird. — Eine Gruppe von Industrien verarbeitet Pflanzensaft (in dem die Kaliumsalze bekanntlich enthalten sind) auf Stärke, Zucker, Wein, Alkohol und Essig. Bei der Gewinnung des Zuckers aus Rüben sammeln sich die Alkalien in der letzten Mutterlauge, aus der sich durch Krystallisation kein Zucker mehr bequem gewinnen lässt (Melasse), an. Man verwandelt zunächst, um die grosse Menge des darin noch enthaltenen Zuckers nutzbar zu machen, diesen durch Gährung in Alkohol und destillirt letzteren ab. Der Destillationsrückstand (die Schlempe) enthält alles in den Rüben vorhanden gewesene Kalium und ist daher, nachdem er eingetrocknet und zur Verwandelung der organischen Kaliumsalze in Carbonat geglüht worden ist (Schlempekohle), ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung von Pottasche. Der Traubensaft enthält Monokaliumtartrat. Dieses findet sich in Abfällen der Weinbereitung (Weinhefe, Weingeläger und Weintrester). Bei der Gewinnung von Alkohol aus Wein durch Destillation des letzteren findet es sich, mit anderen Stoffen vermischt, im Rückstande wieder und kann leicht auf Kaliumcarbonat verarbeitet werden. — Bei der Schafzucht sammelt sich das den Thieren in dem Futter gereichte Kalium im Schweisse ihrer Wolle an. Man kann es daher beim Waschen der letzteren verhältnissmässig leicht gewinnen.

Fabrikation. Uebersicht. Verlangt werden (s. oben) in grösster Menge 1) die Carbonate. Die Natur liefert dieselben nicht in sehr grossem Umfange. Am leichtesten, aber nur kostspielig gewinnbar (durch Veraschung von Landpflanzen, Holz) ist das Kaliumcarbonat. Schwieriger (aus Salzpflanzenasche, durch Auswitterungen aus Seen) das Natriumsalz. Das erstere ist darum zunächst das billigere und deshalb auch ursprünglich und vorwiegend lange benutzte. — Verlangt wird 2) Kaliumnitrat. Die bis Anfang dieses Jahrhunderts der Natur direct (indischer Salpeter) und indirect (Plantagen-Salpeter) abgewonnenen Mengen reichen der Nachfrage gegenüber nicht aus. 3) Die Chloride und Sulfate, sowie Natriumnitrat, werden von der Technik lange nicht in dem Umfange begehrt, wie die Natur sie bietet. Die Industrie hat daher die Aufgabe: A. Den von der Natur in Fülle gebotenen Rohstoff (s. o.) zu gewinnen, dann: B. Durch geeignete Umsetzungen aus den weniger begehrten Verbindungen, den beiden Chloriden und Natriumnitrat, die begehrtesten Producte, die beiden Carbonate und Kaliumnitrat, darzustellen.

A. Bei der Gewinnung des Rohstoffs aus der Natur handelt es sich nicht nur um mechanische Vorgänge. Meist

sind Salzgemische oder Doppelsalze zu zerlegen oder mit einander umzusetzen (s. Stassfurter Industrie) und die abgeschiedenen Verbindungen durch Krystallisation und auf andere Weise zu reinigen. — Bei der Verarbeitung von pflanzlichem oder thierischem Rohstoff geht der Abscheidung eine Ueberführung des an organische Säuren gebundenen Alkalis in Carbonat voran.

B. Bei der Umsetzung a) der Chloride in Carbonate wird zunächst aus ersterem in der Regel durch Schwefelsäure Sulfat unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure fabricirt: $2 NaCl + SO_2(OH)_2 = SO_2(ONa)_2 + 2 HCl$. Durch Glühen des Sulfats mit Kohle und Calciumcarbonat bildet sich daraus, unter gleichzeitiger Entstehung von Natriumhydroxyd, Kohlenoxyd und Calciumsulfid, Bialkalicarbonat. Durch Auslaugen der Masse wird eine an letzterem reiche Lösung gewonnen, aus der man dasselbe durch Concentration und Krystallisation abscheidet. Die gleichzeitig erhaltene Salzsäure wird auf Chlorverbindungen, namentlich Chlorkalk, die schwefelreichen Calciumsulfidrückstände werden auf Schwefel und Hyposulfite verarbeitet. Die Industrie umschliesst daher eine ganze Gruppe von Fabrikationen. — b) Die Darstellung des Kaliumnitrates aus Natriumnitrat wird gegenwärtig fast ausschliesslich mit Hülfe von Kaliumchlorid vollzogen (s. nebenstehende Tabelle).

Die obige Fabrikationsweise der Carbonate wurde für das Natriumsalz (sie ist erst in neuerer Zeit für Kaliumcarbonat angewandt) zur Zeit der Continentalsperre, als die Einfuhr von natürlicher Soda in Frankreich sehr erschwert war, von Le Blanc genau in der Weise gelehrt, wie dieselbe noch heute fast ausschliesslich betrieben wird. Der Process verläuft sicher und gewährt eine reiche Ausbeute (12—15 Proc. Verlust), er ist aber namentlich dadurch weitläufig, dass man durch das Erforderniss von zum Theil umständlich darzustellenden Hülfsstoffen (Schwefelsäure), ferner durch die Gewinnung zahlreicher Nebenproducte gezwungen ist, gleichzeitig noch mehrere Fabrikationen zu betreiben. Dieser Umstand, sowie der andere, dass die zur Darstellung des Natriumsulfats verwandte Schwefelsäure zum grossen Theil verloren geht (nur ein Theil des darin enthalten gewesenen Schwefels ist aus den Laugenrückständen wieder gewinnbar), haben zahlreiche (mehr als 40) Vorschläge zu einfacherer Darstellung von Soda aus Kochsalz hervorgerufen. Von allen diesen haben anscheinend nur das Hargreave'sche Verfahren einer billigeren Darstellung von Sulfat, mit Hülfe von Schwefligsäureanhydrid an Stelle von Schwefelsäure (s. d.), möglicherweise auch der sog. Ammoniakprocess (s. d.) Aussicht, eine ausgedehntere Aufnahme zu finden.

Uebersicht der Gewinnung der Alkaliverbindungen und der dabei erhaltenen Nebenproducte.

(Mit annähernder Angabe der relativen Grösse der einzelnen Industrien.)

A. Unmittelbar aus der Natur				B. Durch chemische Umsetzungen	
a) aus der mineralischen		b) aus der organischen		a) Darstellung von Carbonaten $CO(ONa)_2$ u. $CO(OK)_2$	b) Darstellung von Kaliumnitrat $NO_2.OK$
α) dem flüssig. Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	β) dem festen Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	α) dem flüssig. Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	β) dem festen Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	α) nach Le Blanc: Aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid mit Nebengewinnung von 1) Sulfat und Salzsäure. 2) Chlorkalk, Kaliumchlorat und anderen Chlorsauerstoffverbindungen. 3) Aetzalkali. 4) Monoalkalicarbonat. 5) Schwefel. 6) Hyposulfiten.	aus Natriumnitrat und (meist) Kaliumchlorid.
1) Steinsalz auf **NaCl**, KCl, Br, [$SO_2(ONa)_2$, $MgCl_2$, $SO_2.O_2Mg$.]	5) Chilisalpeter auf $NO_2.ONa$, (J).	10) Meerespflanzenasche auf **J, KCl**, $CO(ONa)_2$ [S].	12) Holzasche auf $CO(OK)_2$.	β) Auf anderem Wege: Mit Hülfe von Schwefligsäureanhydrid an Stelle von Schwefelsäure (Hargreave's Process).	
2) **Meerwasser** auf **NaCl**, (KCl, $SO_2(ONa)_2$, Br).	6) Indischem Salpeter auf $NO_2.OK$.	11) Salzbodenpflanzen auf $CO.(ONa)_2$ [$SO_2(ONa)_2$].	13) Rübenmelasse auf **$CO(OK)_2$**, KCl, $CO.(ONa)_2$ [$SO_2(ONa)_2$].	Mit Hülfe von Ammoniak (Ammoniaksodaprocess).	
3) Salzquellen auf **NaCl**, [KCl, $SO_2(ONa)_2$, (Br)].	7) Künstlicher Salpetererde auf $NO_2.OK$,		14) Schafwollschweiss auf $CO.(OK)_2$.		
[4) Natronquellen und Seen auf $CO(ONa)_2$].	Kryolith auf $CO.(ONa)_2$. Thonerde-Verbindungen, [im X. Abschnitt beschrieben].				
	8) [Auswitterungen von Soda auf $CO(ONa)_2$].				
	[9) Feldspath auf $CO.(OK)_2$ und Thonerdeverbindungen].				

Statistik der Fabrikation. Von dem Meer und seinen Derivaten wird am ausgedehntesten noch heute das Meerwasser, die ursprüngliche Salzquelle, ausgebeutet. Dasselbe birgt eine Salzmasse von dem sechsfachen Rauminhalt der Alpen. Man betreibt die Verarbeitung des Meerwassers besonders am atlantischen, mittelländischen und adriatischen Meere bis zum 48° n. Br. Frankreich gewinnt fünf Sechstel seines Salzes: 15000 T., Portugal 25000 T., Oestreich am adriatischen Meere 75000 T. — Ihm zunächst stehen die Steinsalzlager, besonders diejenigen, welche die leichtlöslichen Kaliumsalze noch enthalten (Stassfurt). Diese letzteren, besonders das Kaliumchlorid, haben die theuerere Pottasche aus vielen ihrer Verwendungen verdrängt. In dem in diesen Lagern vorkommenden Magnesiumbromid hat sich eine neue ergiebige Bromquelle erschlossen. — Die Verarbeitung vieler, namentlich leichter (dünner) Soolen, ist durch die Auffindung ausgedehnter Steinsalzlager unmöglich geworden. — Von den Salzpflanzen sind die im Meere gewachsenen (Algen und Tange) arm an Carbonat, reich an Kalium- und Natriumchlorid und -jodid, die auf mit Meerwasser getränktem Boden gewachsenen sind umgekehrt sodareich und enthalten wenig Kaliumsalze. Die Industrie von Meerpflanzenasche (Kelp, Varech), welche ursprünglich der Soda, dann nach Erfindung des Le Blanc-Verfahrens (s. d.) und vor Entdeckung der Stassfurter Abraumsalze der Kaliumsalze wegen betrieben wurde, stellt jetzt als Hauptproduct das sehr begehrte Jod dar. 12 Fabriken bei Glasgow, 2 in Irland, 2 in Frankreich (Brest und Cherbourg). — Der Verbrauch von Soda aus Landsalzpflanzen sowie aus allen anderen Quellen natürlicher Soda: Auswitterungen von Soda, Sodaseen, ist gegenwärtig durch die verhältnissmässig billige Darstellung von Soda aus Natriumchlorid auf das Gebiet ihrer Gewinnung zurückgedrängt worden, während die Ausführung des Le Blanc-Processes mit den vielen in ihn verwobenen Nebenindustrien (Sulfat, Salzsäure, Chlorkalk, Schwefel u. s. w.) nächst der des Hütten- und Salinenbetriebs von allen chemischen Fabrikationen die grösste Ausdehnung besitzt.

In grossem Umfang wird auch die Verarbeitung des grönländischen Kryoliths (auf Thonerdepräparate und Soda) namentlich in Amerika betrieben.

Die ursprünglichen Quellen von Kaliumnitrat, indischer und künstlicher (Plantagen-) Salpeter, sind durch die Auffindung der grossen Natriumnitratlager (jodhaltig) in Südamerika (Chili, Peru) und die Einführung geeigneter Methoden, das Natriumsalz leicht in Kaliumsalpeter überzuführen (Conversionssalpeter), zum Theil fast verlassen, zum Theil werden sie jetzt in geringerem Umfange ausgebeutet. Plantagensalpeter stellt man nur noch in kleinem Maassstabe in Schweden, Russland und Spanien dar. Die Einfuhr von indischem Salpeter ist eingeschränkt.

Von den fünf Hauptquellen der Pottasche: Feldspath, Holzasche, Rübenasche (Schlempekohle), Schafwollschweiss und Chlorkalium sind die zwei ersteren, namentlich die Holzasche, ursprünglich ausschliesslich, die drei letzteren erst in neuerer Zeit, das Kaliumchlorid erst seit Auffindung des Stassfurter Abraumsalzlagers ausgebeutet.

Sie haben den Feldspath als Rohstoff vollständig verdrängt und auch die Verarbeitung von Holzasche erheblich eingeschränkt. Aus dieser wird gegenwärtig kaum noch die Hälfte aller producirten Pottasche (in Nordamerika, Russland, Ungarn, Galizien, Illyrien) erzeugt. Die Ausfuhr von Holzpottasche aus den beiden Ländern grösster Production (Russland und Amerika) fiel in den letzten Jahren um die Hälfte bezghw. zwei Drittel. Diese Umgestaltung hat vorzugsweise das Kaliumchlorid, welches hauptsächlich in Deutschland (Frankreich, England) auf Pottasche verarbeitet wird, bewirkt. Deutschland liefert nach diesem Verfahren gegenwärtig von allen Ländern die grösste Menge Pottasche (7250 T.). Nächst der Holzasche kommt die Schlempekohle, deren Verarbeitung am ausgedehntesten im nördlichen Frankreich (Belgien, Deutschland, Oestreich) betrieben wird. Sie liefert ein natriumcarbonathaltiges und daher von allen Pottaschensorten am wenigsten begehrtes Product. [Die in Frankreich bei der Alkoholgewinnung aus Wein jährlich gewonnenen 9—10 Mill. Hl. Schlempe werden jetzt nicht mehr auf Pottasche, sondern vortheilhafter auf Weinstein und Weinsäure verarbeitet.] — Die Ausbeutung der Schafwolle (Frankreich, Belgien, Deutschland, Oestreich) ist leider nur in Gegenden intensiver Wollzucht möglich.

Uebersicht der Herkunft und (annähernd) relativen Grösse der Gewinnung der in diesen Industrien erhaltenen Producte.

Producte:	Gewonnen:		
	als Hauptproduct bei der Verarbeitung von	als Nebenproduct bei der Verarbeitung von	ausserhalb dieser Industrie
Pottasche	1) Holzasche. 2) Rübenasche. 3) Schafwollschweiss. 4) Chlorkalium (Le Blanc).		
Aetzkali	[1) Holzasche.] 2) Chlorkalium.		
Salpeter	1) Chilisalpeter und Chlorkalium. 2) Indischem Salpeter. [3) Künstlicher Salpetererde.]		
Schwefelsaures Kalium	Chlorkalium.	Schlempekohle, Holzasche, Meerpflanzenasche.	

Producte:	Gewonnen: als Hauptproduct bei der Verarbeitung von	als Nebenproduct bei der Verarbeitung von	ausserhalb dieser Industrie
Chlorkalium	Steinsalz.	Meerwasser [Kelp, Rübenasche, Schafwollschweiss, Soole].	
Chlorsaures Kalium	Chlor (Le Blancprocess) u. Chlorkalium.		
Soda	Kochsalz (Le Blanc). [Natronseen, Salzpflanzenasche, Zickerde.]	Kryolith [Rübenasche, Schlempekohle, Meerpflanzenasche].	
Saures kohlensaures Natrium	Kochsalz (Le Blanc).		
Aetznatron	Kochsalz (Le Blanc).		aus Natrium
Chilisalpeter	Chilisalpeter.		
Glaubersalz	Kochsalz [Mineralquellen, einigen russischen Seen, Lagern in Spanien].	Steinsalz, Meerwasser [Soole].	bei der Darstellung von Salpetersäure
Kochsalz	Steinsalz, Meerwasser, Soole.	[Meerpflanzenasche, Salzpflanzen, Salpeter].	
Unterschwefligsaures Natrium	Sulfat (auf Soda nach Le Blanc).		
Schwefelsaures Magnesium		Steinsalz, Meerwasser [Soole].	[aus Dolomit]
Chlormagnesium		Steinsalz, Meerwasser [Soole].	[aus Dolomit]
Jod	Meerespflanzenasche.	Chilisalpeter.	[bei der Verarbeitung Franz. Phosphorite]
Brom		Steinsalz [Soole, Meerwasser].	
Schwefel		Meerespflanzenasche.	aus gediegenem Schwefel u. A.

Ergebniss der Tabelle. Pottasche wird in grösstem Umfange aus Kaliumchlorid (nach Le Blanc) und aus Holzasche, nächstdem aus Schlempekohle, dann aus Schafwollschweiss dargestellt. Salpeter wird in grösster Menge aus Chilisalpeter und Chlorkalium, in kleinerer aus indischem Salpeter, in noch geringerem Umfange aus künstlicher Salpetererde gewonnen. Schwefelsaures Kalium stellt man vorherrschend aus Chlorkalium und Schwefelsäure dar. Der Versuch, die letztere wie bei der Natriumsulfatbildung durch Magnesiumsulfat (Kieserit) zu ersetzen, ist bislang nicht den öconomischen Anforderungen entsprechend gelungen. Die als Nebenproduct gewonnenen Mengen kommen nicht in Betracht. Chlorkalium wird in überwiegend grösster Menge aus der Abraumschicht der Steinsalzlager, namentlich des Stassfurter Lagers gewonnen. Bis zur Entdeckung des letzteren bildeten die Mutterlauge des Meerwassers und die Meerpflanzenasche die Hauptquelle. Soda stellt man fast ausschliesslich nach der Vorschrift von Le Blanc dar. Alle natürliche Soda (aus Sodapflanzen, Sodaerde, Sodaseen) wird im Bereich ihrer Gewinnung verbraucht. [Ob der neue sog. Ammoniakprocess das Verfahren von Le Blanc aus dem Felde schlagen wird, lässt sich noch nicht feststellen.] Von den Quellen, denen Soda als Nebenproduct entspringt, ist die bedeutsamste, namentlich für Amerika, der Kryolith. Glaubersalz wird in grösster Menge aus Kochsalz und Schwefelsäure, neuerdings an Stelle der letzteren mit dem billigeren Schwefligsäureanhydrid dargestellt. Erhebliche Mengen gewinnt man auch aus den Meerwassermutterlaugen durch Umsetzung des in diesen enthaltenen Kochsalzes und Magnesiumsulfates bei niedriger Temperatur, immer grössere Mengen auch aus den in gleicher Weise bei der Verarbeitung des Stassfurter Abraumsalzes abfallenden Kochsalz und Kieserit. Kochsalz wurde ursprünglich ausschliesslich und wird noch in grösstem Umfange aus dem Meere, nächstdem aus dem Steinsalz, dann aus Soolen gewonnen. Das Steinsalz ist als Kochsalz am ungeeignetsten, man verwendet es vorwiegend in der Technik. Bei der Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid gewinnt man als Nebenproduct das reinste Kochsalz. Die Magnesiumsalze werden in einer die Nachfrage weit übersteigenden Menge als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Mutterlaugensalze, des Steinsalzes und des Meerwassers erhalten. Brom, früher vorzugsweise aus dem daran reichen todten Meere abgeschieden, gewinnt man jetzt in grosser Menge bei der Verarbeitung der Mutterlaugensalze der Steinsalzlager (Stassfurt), in geringerer als Nebenproduct bei der Jodgewinnung aus Meerespflanzenasche. Jod wird noch in grösster Menge aus der Asche der Meeresalgen, in erheblicher neuerlich auch aus dem Chilisalpeter erhalten.

Ausführung. Die in der Mehrzahl der hierhergehörigen Industrien vorkommende, Zerlegung von Salzgemischen durch Krystallisation beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Salze; [Calciumsulfat ist z. B. sehr schwer, Magnesiumbromid sehr leicht löslich], und zwar namentlich auf der gleichen oder verschiedenen Löslichkeit in

kaltem und heissem Wasser. [Natriumchlorid verhält sich unter beiden Verhältnissen ziemlich gleich, Kaliumchlorid ist dagegen bei höherer Temperatur viel löslicher, als bei niedriger.]

100 Gewichtstheile Wasser lösen:	Natriumchlorid	Natriumsulfat		Magnesiumsulfat		Kaliumchlorid
		wasserfrei	krystalisirt	wasserfrei	krystalisirt	
bei $18^3/_4{}^0$C.	36,2	17,2	49,8	33,7	105,8	34,5
„ 25^0 „	36,4	28,4	100,0	39,8	138,5	36,0
„ 33^0 „	36,7	51,0	332,6	44,8	171,1	38,6
„ 50^0 „	37,0	47,3	264	54,7	259,0	43,8
„ 100^0 „	39,0	42,5	207	74,0	656,0	56,5

Dem Natriumchlorid ähnliche Salze scheiden sich daher beim Eindampfen ihrer Lösung in dem Maasse, als Wasser verdampft wird, ab. Sie lassen sich zum grössten Theil durch fortwährendes Herausnehmen aus der verdampfenden Lösung (durch „Soggen“) von den anderen, bei dieser Temperatur und dieser Concentration in Lösung beharrenden trennen. Unterbricht man das Soggen, sobald die Lösung eine gegenüber jenen anderen Salzen bei den herrschenden Temperaturgraden gesättigte ist, und lässt erkalten, so scheiden sich jetzt ausschliesslich die dem Kaliumchlorid ähnlichen Salze (Krystallisation bei niedriger Temperatur) und zwar bis auf diejenige Menge ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur von dem Quantum der vorhandenen Flüssigkeit gelöst gehalten wird. Man kann nun wieder durch Soggen einen Theil des Soggesalzes rein abscheiden und durch rechtzeitiges Erkaltenlassen einen weiteren des in der Kälte krystallisirenden. Calciumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, auch Natriumsulfat und Natriumcarbonat lassen sich aussoggen; alle anderen: Kalium-, Magnesiumchlorid, die Bromide und Jodide bequemer durch Krystallisation aus der erkalteten, gesättigten Lösung gewinnen. Die beiden Alkalisulfate und Natriumcarbonat sind auch bequem umkrystallisirbar. — Auf diesem Verhalten allein beruht die Verarbeitung des Meerwassers und seiner Derivate und die Lagerung der Salzschichten in den Steinsalzbergwerken:

Abscheidung der Salze in der Alkaliindustrie.

Abgeschieden durch Krystallisation			Soole	Meerwasser	Meerpflanzenasche (Kelp)	Steinsalz (freiwillig ausgeführt)
bei hoher Temperatur krystallisirt:	(durch Soggen gewinnbar)	zuerst (am schwersten löslich)	Calciumsulfat und Natriumsulfat (Pfannenstein)	Calciumsulfat	(Schwerlösliche Salze konnten die Pflanzen nicht aufaufnehmen)	Calciumsulfat (Anhydrid), [unterste Schicht]
		später (leichter löslich)	Natriumchlorid		Natriumchlorid (wenig Kalium- und Natriumsulfat und Natriumcarbonat)	Natriumchlorid (Steinsalz), Magnesiumsulfat (Kieserit) [spätere Schicht]
bei niedriger Temperatur krystallisirt:	(durch Erkaltenlassen der gesättigten Lösung gewinnbar)	zuerst (am schwersten löslich)	Kaliummagnesiumchlorid (Carnallit)		Kaliumchlorid	[oberste Schicht (Abraumsalz)] vorherrschend: Kaliummagnesiumchlorid (Carnallit)
		später (leichter löslich)	Magnesiumchlorid [Magesiumbromid]		Kalinmjodid. [Kaliumbromid.]	[oberste Schicht (Abraumsalz)] Magnesiumchlorid und -bromid

Die Zerlegung der Doppelsalze gründet sich meistens darauf, dass diese in der Regel durch Behandlung mit Wasser gespalten werden:

Aus einer Lösung von Magnesiumchlorid lässt sich Kaliummagnesiumchlorid umkrystallisiren, aus einer wässerigen Lösung dieses Doppelsalzes krystallisirt zuerst Kaliumchlorid, darauf, weil nun eine Magnesiumchloridlösung vorhanden ist, wieder Kaliummagnesiumchlorid. — Gleichzeitig ausgeschiedene Salze trennt man durch das Waschen (Decken) mit einer gesättigten reinen Lösung des zu reinigenden Salzes.

Chemische Aufsicht. 1) **Pottasche** wird auf ihren Gehalt an Carbonat durch eine Kohlensäurebestimmung geprüft. Man verwendet dazu den von Fresenius und Will angegebenen (bei der Braunsteinprobe s. d. beschriebenen) oder einen ähnlichen Apparat. Den Alkaligehalt ermittelt man durch Titrirung mit Normalsäure und zwar am zweckmässigsten, um den bei Carbonaten mitunter schwierig zu erkennenden Farbenübergang des Lacmus besser beobachten zu können, durch Zusatz eines Ueberschusses von Säure, welcher nachher zurücktitrirt wird. Die Menge der verunreinigenden, unlöslichen Bestandtheile, der Chloride und Sulfate (fast ausschliesslich Kaliumsalze) wird in bekannter Weise bestimmt. Den Gehalt an Natriumcarbonat ermittelt man meist indirect durch Fällung des Kaliums als Platinkaliumchlorid oder Kaliumtartrat (Mohr) [der Weinstein wird dann durch Normalalkali gemessen]. Selten benutzt man zur Trennung von Kalium und Natrium die weniger genaue sog. indirecte Analyse*). 2) **Aetzkali** wird in entsprechender Weise untersucht. 3) **Kaliumsalpeter.** Die Hauptprüfung auf die Gegenwart fremder Salze, besonders von Natriumnitrat und Alkalichloriden wird entweder a) in rascherer, aber weniger genauer Weise auf empirischem Wege (besonders bei der Prüfung von Rohsalpeter) oder b) auf chemischem Wege (besonders bei raffinirtem Salpeter verwandt) ausgeführt. a) *auf empirischem Wege:* α) die sog. schwedische Probe von Schwarz (Probe auf den Bruch) beruht darauf, dass geschmolzener Salpeter einen um so strahligeren Bruch zeigt, je reiner er ist. Schon $2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Na-

*) S. Bolleys Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, Leipzig 1874, S. 186.

triumnitrat bewirken das Verschwinden des strahligen Gefüges; aber die Abnahme des letzteren ist dem Natriumchloridgehalt nicht proportional. β) die französische Methode von Riffault gründet sich auf die Thatsache, dass eine reine, bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Salpeterlösung aus einem vorliegenden Salpeter bei dieser Temperatur keinen Salpeter, sondern nur fremde Salze zu lösen vermag:

Behandelt man daher eine grössere Menge der gegebenen Probe wiederholt mit reinen Salpeterlösungen, so drückt das Gewicht des zurückbleibenden Salpeters den Gehalt der Probe an Kaliumnitrat aus. Man findet denselben erfahrungsmässig stets um 2 Proc. zu hoch (durch Verdunstung von Wasser der Lösung beim Filtriren, Trocknen u. s. w.). Fehlerquellen liegen ausserdem darin, dass die im Salpeter etwa enthaltenen Verunreinigungen, welche sich nicht in Salpeterlösung lösen (z. B. mechanische Beimengungen) als reiner Salpeter gefunden werden, ferner dass eine gesättigte Salpeterlösung nach der Aufnahme von Natriumchlorid wahrscheinlich in Folge theilweiser Umsetzung ($NO_2.OK + NaCl = NO_2.ONa + KCl$) im Stande ist, neue Mengen von Salpeter aufzunehmen. Dadurch sind Schwankungen bis zu $2^1/_2$ Proc. bedingt.

γ) Die östreichische Salpeterprobe von Huss gründet sich darauf, dass eine Salpeterlösung, sobald als die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt, Krystalle abscheidet:

40 Theile Kaliumnitrat in 100 Theilen Wasser von 56,25 ° C. gelöst, beginnen bei 25,31 ° C. zu krystallisiren. 40 Theile eines zu prüfenden Salpeters, unter obigen Verhältnissen gelöst, werden sich bei einer um so viel niedrigeren Temperatur abzuscheiden anfangen, als sie fremde Salze enthalten. Eine von Huss entworfene Tabelle gestattet, die Menge der letzteren aus der Temperatur, bei der die Krystallisation begonnen, abzulesen. Die Probe ist genau, wenn man das während des Lösens verdampfte Wasser wieder ersetzt, ferner die warme Lösung zur Entfernung unlöslicher Stoffe, welche die Krystallisation beschleunigen würden, rasch filtrirt und das Thermometer genau controlirt.

b) *auf chemischem Wege.* Die Menge vorhandener Chlormetalle, Sulfate, unlöslicher Bestandtheile u. s. w. werden in bekannter Weise ermittelt. Das etwa vorhandene Natriumnitrat lässt sich leicht (Nöllner) dadurch abscheiden und ansammeln, dass man die gegebene Probe mit wenig Wasser befeuchtet, die dadurch gewonnene Lauge eintrocknet, durch Anfeuchten derselben von neuem das Natriumnitrat auszieht, wieder eintrocknet und so fortfährt, bis man eine sehr natriumnitratreiche Lösung besitzt; aus dieser krystallisirt Kaliumnitrat in Prismen, Kalium- und

Natriumchlorid in Würfeln mit Treppen, Natriumnitrat in Rhomboedern, die namentlich durch ihr Polarisationsverhalten leicht zu erkennen sind. Den Salpetersäuregehalt ermittelt man am einfachsten nach Gay-Lussac durch Verwandelung der Nitrate in Carbonate, indem man sie mit Zucker oder Graphit, Oxalsäure, Holzkohle (1/4 Th.) und Natriumchlorid (4 Th. zur Verdünnung) glüht und die Carbonate durch Titrirung bestimmt. Nach Pelouze oxydirt man mittelst der aus dem Salpeter ausgetriebenen Salpetersäure eine bestimmte, im Ueberschuss vorhandene Menge eines Eisenoxydulsalzes und ermittelt den nicht oxydirten Theil desselben mittelst Kaliumpermanganatlösung. Nach Reich wird die abgewogene Salpeterprobe mit der 4—6fachen Menge feinen Quarzpulvers gemengt und eine halbe Stunde lang im Platintiegel geglüht. Die Kieselsäure treibt die Salpetersäure aus. Die Menge derselben ergiebt sich daher aus der Gewichtsabnahme des Tiegels. 4) **Chlorkalium.** Den Gehalt an Kaliumchlorid bestimmt man in gewöhnlicher Weise (mit Platinchlorid).

5) **Soda.** *Rohsoda* wird meist a) auf den Gehalt an löslichen Salzen in bekannter Weise; b) auf die Alkalinität durch Titrirung mit Normalschwefelsäure (Alkalimetrie) untersucht; c) auf die Kausticität gleichfalls maassanalytisch, nachdem (in demselben Gefässe, in dem man titriren will) durch Bariumchlorid das Carbonat in Chlorid übergeführt ist; d) auf lösliche Schwefelverbindungen durch Titrirung mit Silberlösung, nachdem durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak der Abscheidung anderer Silberverbindungen als Silbersulfid vorgebeugt ist; e) auf Chloride und f) Sulfate in bekannter Weise. Im letzten Falle wird die Menge des ausgeschiedenen Bariumsulfates häufig durch Messung ermittelt. *Raffinirte Soda* in ähnlicher Weise. 6) **Chilisalpeter** s. Kaliumsalpeter.

7) **Salzsäure.** Man ermittelt den Gehalt an Chlorwasserstoff durch Bestimmung des spec. Gewichts mittelst Aräometer. 8) **Chlorkalk** (Chlorimetrie). Die Probe Chlorkalk wird mit Wasser zerrieben und geschlämmt, bis alles Unlösliche schwebt, darauf die Lösung entweder (Penot, verbessert von Mohr) so lange mit einer titrirten Lösung von Natriumarsenit versetzt, bis Jodstärkepapier nicht mehr

gebläut wird. Einen zugesetzten Ueberschuss von Arsenit titrirt man mit Jodlösung zurück. — Oder: (Wagner) aus einer schwachen, mit Salzsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung wird durch die Chlorkalklösung die dem Gehalte der letzteren entsprechende Menge Jod ausgeschieden und darauf diese letztere durch titrirte Natriumhyposulfitlösung mit Benutzung von Stärkekleister als Indicator bestimmt: $2\,J + 2\,SO_2 . SNa . ONa = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2 + 5\,H_2O$.

A. Gewinnung der von der Natur gelieferten Rohstoffe.

a) Verarbeitung von mineralischem Rohstoff.

α) Aus dem Meer und seinen Abkömmlingen.*)

1) Steinsalzindustrie.

Da, wo (selten) wie in Stassfurt (Provinz Sachsen), neuerdings in der Nähe von Schönebeck (daselbst) und in Kalucz (Ostgalizien) die Steinsalzbergwerke noch die leicht löslichen (Mutterlaugen-) Salze des Meerwassers enthalten, ist die Verarbeitung der letztern von der Gewinnung von Steinsalz getrennt.

I. *Verarbeitung der Natriumchlorid führenden Schichten.*

Erzeugnisse und Verwendung. Steinsalz, Kochsalz, NaCl (s. allgem. Th. d. Abschn. S. 316).

Weisses Steinsalz von Wieliczka enthält Spuren von Magnesiumchlorid; weisses Steinsalz von Berchtesgaden Spuren von Calciumchlorid und 0,15 Proc. Magnesiumchlorid. Gelbes Steinsalz von Berchtesgaden 0,07 Proc. Magnesiumchlorid; von Hall in Tyrol 0,25 Proc. Calciumchlorid, 0,12 Proc. Magnesiumchlorid und 0,20 Proc. Calciumsulfat; Knistersalz von Hallstadt Spuren von Kaliumchlorid und 1,86 Proc. Calciumsulfat; Steinsalz von Schwäbischhall 0,09 Proc. Kaliumchlorid und 0,28 Proc. Calciumchlorid. — Steinsalz ist wegen seiner Härte als Speisesalz nicht beliebt. Es wird daher vorwiegend in der Industrie (zu Soda u. s. w.) verwandt.

---

*) Herr Salinendirector Besser in Inowraclaw hatte die Güte, ausführliche Auskunft über den gegenwärtigen Stand dieser Industrie zu ertheilen.

Rohstoff. Steinsalz. Dasselbe kommt fast ganz rein in grosser Mächtigkeit und in den verschiedensten Formationen vor, bisweilen ist es mit Thon oder Mergel vermengt: Salzthon, Haselgebirge (Verarbeitung s. bei Soolen). Grosse Lager befinden sich in den Provinzen Brandenburg, Sachsen (Stassfurt und Erfurt), Posen, Schleswig-Holstein, in Baiern (Salzburg) Steyermark und Tyrol (Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischl), in Galizien (Wieliczka) und Siebenbürgen, Spanien (Catalonien), Amerika (viel); am ärmsten an Steinsalz ist Russland.

Das Werk in Wieliczka, etwa anderthalbmal so tief wie der Strassburger Münster hoch ist, befindet sich seit 800 Jahren in einem so ausgedehnten Betrieb, dass die Wege darin in Summa eine Länge von fast 700 Km. haben. Das Stassfurter Werk ist zweimal so tief wie der Strassburger Münster hoch ist.

Selten tritt das Steinsalz zu Tage, so dass man es steinbruchähnlich gewinnen kann. Meistens wird es durch Schächte und Stollen zugänglich gemacht. Der Salzbergbau ist dadurch relativ billig, dass 1) das Bergwerk keines Ausbaues (Zimmerwerkes) bedarf, es hält sich selbst (Pfeilerbau), dass 2) die Steinsalzlager gewöhnlich von einer Thonschicht umschlossen werden, welche verhindert, dass Wasser eindringen kann. Das Salz wird meist durch Schiesspulver abgesprengt. [Man meisselt und bohrt enge Canäle, in welche Pulver gefüllt und dieses durch einen Schwefelfaden entzündet wird.]

Mitunter, z. B. in Stassfurt und Kalucz, in den Salzstätten des nördlichen Pendschab in Ostindien lässt sich der freiwillige Krystallisationsprocess (aus dem Meerwasser) verfolgen. Zuerst, daher zu unterst, haben sich die bei verschiedenen Temperaturen fast gleich löslichen (Sogge-) Salze: Calciumsulfat und Natriumchlorid abgeschieden, zuletzt, und daher zu oberst liegend, die bei hoher Temperatur leicht, bei niedriger schwerer löslichen Kalium- und Magnesiumchloride und -sulfate in Gestalt mannigfaltiger Doppelverbindungen (Abraumsalz). Diese sind schichtweise durchsetzt von Schnüren der Soggesalze, welche in kleinen Mengen noch in der Lauge der leichtlöslichen Salze enthalten waren und daraus von Zeit zu Zeit abgeschieden wurden. Im Stassfurter Steinsalzlager sind ausser geringen Mengen von Strontium-, Lithium- und Schwefelverbindungen (Jod ist so gut wie gar nicht vorhanden) die wichtigsten bislang gefundenen Mineralien: Steinsalz: $NaCl$, Carnallit: KCl, $MgCl_2$, $6\,H_2O$, Kieserit: $SO_2 . O_2Mg$, H_2O, Anhydrit: $SO_2 . O_2Ca$, Kainit: $SO_2(OKa)_2$, $SO_2 . O_2Mg$, $MgCl_2$, $6\,H_2O$, Polyhalit: $2\,SO_2(O_2Ca)$, $SO_2(O_2Mg)$, $SO_2(OK)_2$, $2\,H_2O$, Sylvin: KCl. Eisenglimmer: Fe_2O_3, welcher die Salze theilweise roth färbt, [Boracit: $B_8O_{30}Cl_2Mg_7$, Tachhydrit: $CaCl_2$, $2\,MgCl_2$, $12\,H_2O$, Astrakanit: $SO_2(ONa)_2$, $SO_2 . O_2Mg$, $4\,H_2O$, Glauberit: $SO_2(ONa)_2$, $SO_2 . O_2Ca$]. In den Carnalliten, Tachhydriten und Kainiten ist ein kleiner Theil des Magnesiumchlorids durch Magnesiumbromid vertreten. — Dem durchschnittlichen Mengenverhältniss nach enthält das Stassfurter

Steinsalzlager: Steinsalz 85,1 Proc., Carnallit 6,2 Proc., Anhydrit 3,7 Proc., Kieserit 3,3 Proc., Magnesiumchlorid 0,9 Proc., Polyhalit 0,8 Proc. Oder den einzelnen Salzen nach und abgesehen von den in geringerer Menge vorkommenden Verbindungen 85,1 Proc. Natriumchlorid, 4 Proc. Calciumsulfat, 3,1 Proc. Magnesiumsulfat, 2,6 Proc. Magnesiumchlorid, 1,7 Proc. Kaliumchlorid, 0,2 Proc. Bikaliumsulfat, 3,3 Proc. gebundenes Wasser. Die Salze sind in verschiedene Höhen (Regionen) vertheilt und geschichtet (Fig. 27). Man bezeichnet die I. unterste, etwa 330 M. mächtige Schicht reinen Steinsalzes nach den sie durchziehenden Anhydritschnüren als Anhydritregion, die darauf ruhende II., 62 M. mächtige, wenig Kalium- und Magnesiumsalze, aber Polyhalitschnüre führende, nach den letzteren Polyhalitregion. Hierauf folgt III. die Kieseritregion, 56 M. mächtig, in der Bänke von Kieserit (bis 0,3 M. stark) mit Steinsalzbänken wechsellagern, auf diese IV., die 42 M. mächtige, vorwiegend aus Carnallit bestehende werthvollste Carnallitregion.

	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Steinsalz	Carnallit	Magnesiumchlorid
Die obersten 42 Mtr. bestehen aus	—	—	16	26	55	4
„ folgenden 56 „ „ „	2	—	17	65	13	3
„ „ 62 „ „ „	0,7	6,6	—	91,2	—	1,5
„ untersten 330 „ „ „	5	—	—	95	—	—

Kainit lagert in besonderer Mächtigkeit im anhaltischen Theile des Salzwerkes über dem Carnallit. [Zur Bildung und Abscheidung des Salzlagers sind nach annähernder Schätzung 15000 Jahre erforderlich gewesen.] — Die Art der Lagerung des Salzwerkes mit den beiden Schächten (Stassfurt und Leopoldshall in Anhalt) giebt*) Fig. 38 und die folgende Tabelle.



Fig. 38.

*) Nach Murpratt's Handb. d. technisch. Chemie.

Bestandtheile.	Preuss. Schacht Mächtigkeit Meter	Preuss. Schacht Ganze Tiefe Meter	Anhalt. Schacht Mächtigkeit Meter	Anhalt. Schacht Ganze Tiefe Meter
Aufgeschüttetes Gebirge und Diluvialkies (a)	8,473	8,473	6,276	6,276
Rothe Schieferletten mit Bändern von feinkörnigen Sandsteinen, Roggenstein und festem grauen Kalkstein (b)	179,748	189,221	—	—
Fester Gyps und Anhydrit, oben hell und von strahliger Textur, unten dicht und mit Mergel vermischt (c)	60,249	249,471	116,047	123,009
Salzthon; dunkle bituminöse Mergel mit Anhydrit und Steinsalz (d)	6,589	256,061	17,301	150,624
Abraumsalze, zerfliessliche Magnesium- und Kaliumsalze (e) . .	49,580	305,614	43,932	194,566
Reines Steinsalz mit Anhydritschnüren (f)	28,869	333,510	25,104	219,660

Fabrikation. Das aus Natriumchlorid führenden Schichten geförderte Salz wird in kaffeemühlenähnlichen Mühlen vermahlen. Unreine Stücke krystallisirt man in der Regel aus Soolen von geringem Gehalte, auch wohl aus Meerwasser um.

II. *Verarbeitung der Mutterlaugensalze (Abraumsalze) in Stassfurt.* *)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Chlorkalium mit 80—98 Proc. Kaliumchlorid. [Durch die Chlorkaliumfabrikation in Stassfurt ist der Preis für Salpeter von 48 auf 25 M. herabgegangen, die Veraschung von Holz zur Gewinnung von Potasche (s. d.) erheblich eingeschränkt und die Verwendung des Ammoniaks zu Alaun in Deutschland fast verdrängt.] 2) Kieserit (Magnesiumsulfat mit

*) Ausführlich in Dr. Franks Mittheilungen in Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w. — Verf. ist Herrn Dr. Frank ausserdem für seine gefälligen Privatmittheilungen verpflichtet.

$3-3^1/_2$ Mol. Wasser), wenig Bittersalz (S. 321). 3) Glaubersalz (S. 315). Dasselbe wird, weil es frei von Eisen und Säure ist, für die Glasfabrikation sehr begehrt. Es enthält: 40,22 Proc. Natriumsulfat, 1,23 Proc. Natriumchlorid, 0,74 Proc. Magnesiumsulfat (als Kieserit), 0,92 Proc. Magnesiumchlorid, 1,12 Proc. Calciumsulfat, 1,40 Proc. Rückstand (unlöslich), 54,64 Proc. Wasser. 4) Brom und Bromkalium. 5) Chlormagnesium $MgCl_2$, $6H_2O$ krystallisirt und geschmolzen. **Nebenproducte**: Kochsalz, künstliches Seesalz, Salz für Aquarien u. A. (s. Erz. u. Verw. im allgem. Th. d. Abschn.).

Statistik. 1872 wurden in Stassfurt in 33 Fabriken mit 3000 Arbeitern und 120 Dampfkesseln von in Summa 1500 Pferdekraft 60000 T. Chlorkalium (von 80, 90, 95, 98 Proc.), 10000 T. Magnesiumsulfat (Kieserit), 6000 T. Glaubersalz [1874: 7500 T. Chlorkalium; gewinnbar ist die fast dreifache Menge], 5000 T. Magnesiumchlorid, 1250 T. Pottasche, 1250 T. Bikaliumsulfat, 35 T. Brom und Brompräparate und ungefähr 20 T. Borsäure gewonnen. — Die Ausbeute aus dem Rohstoff ist mit der Entwickelung der Industrie nicht gestiegen (man gewinnt nur 60—70 Proc.), weil durch den niedrigen Preis des Chlorkaliums Extensivität des Betriebes gefordert wird. — Preis für 50 Kg. Chlorkalium je nach dem Gehalte von 80—96 Proc. 6—7,92 M.; er wird stets auf 80procentige Waare bezogen. Preis für 50 Kg. Kieserit 0,3—0,8 M., für 50 Kg. Chlormagnesium 3 M.

Rohstoff. Das von dem Bergwerk gelieferte Abraumsalz besteht aus 55—65 Th. Carnallit (= 16 Proc. Kaliumchlorid), 20—25 Th. Steinsalz, 15—20 Th. Kieserit, 2—4 Th. Magnesiumchlorid und Tachhydrit nebst geringen Mengen unlöslichen Anhydrits, Boracits, Mergels, Eisenglimmers u. A. — 100 Kg. 16procentiger Rohstoff kosten ungefähr 0,80 M.

Jedes Procent über oder unter den vom Bergwerk garantirten 16 Proc. wird dem Verkäufer oder Käufer nach regelmässig genommenen, am Ende der Woche zusammengemischten und analysirten Proben vergütet.

Fabrikation. Uebersicht. Das Salzgemisch (Abraumsalz) wird zunächst durch fractionirte Lösung und Krystallisation in Carnallit KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$, Steinsalz $NaCl$ und Kieserit $SO_2.O_2Mg$, H_2O zerlegt. Den Carnallit spaltet man durch Behandlung mit Wasser zum Theil gleichzeitig mit jener Trennung, zum Theil später in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid. Aus den letzten Mutterlaugen wird Magnesiumchlorid, aus dem Magnesiumbromid derselben, analog der Chlordarstellung, Brom gewonnen. [Frank hat die letzten Laugen zusammen mit dem Bühnen-

oder Fischsalz auch auf künstliche Bade- und künstliche Seewassersalze für Bäder und Aquarien verarbeitet. Häufig berücksichtigt man sie gar nicht.] Kieserit und Steinsalz, welche bei der Behandlung des Abraumsalzes grösstentheils zurückbleiben, werden entweder (meist noch) durch Schlämmung getrennt und als solche abgesetzt oder man verarbeitet sie durch Abkühlung einer Lösung ihres Gemisches auf Glaubersalz. —

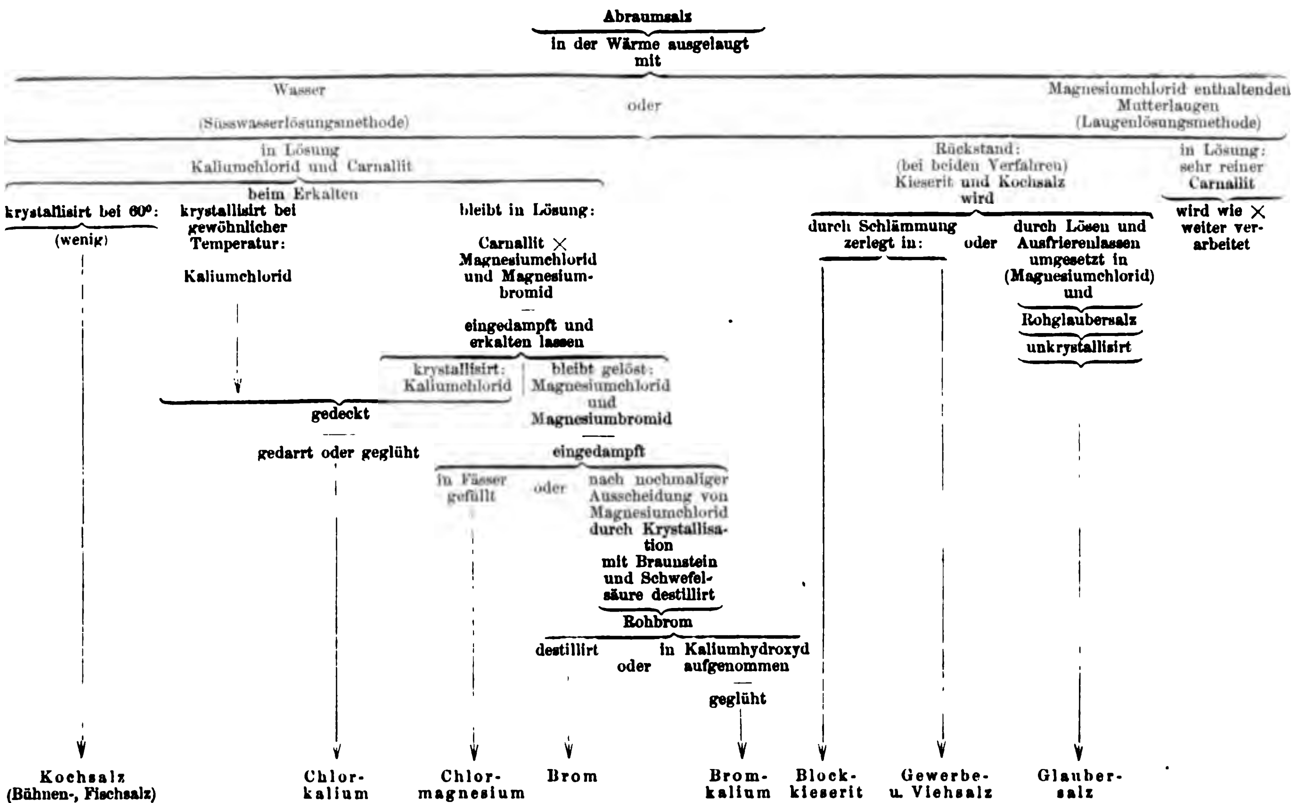
Die Fabrikation von Kaliumsulfat aus Kainit und aus Kaliumchlorid und Kieserit ist, weil zu wenig ergiebig, vorläufig eingestellt, die von Borsäure aus dem Boracit wird nicht in Stassfurt, die von Pottasche aus Kaliumchlorid ohne Zusammenhang mit den sonstigen Verfahren (s. Cap. 10. d. Abschn.) betrieben. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Von den zur *Zerlegung des Salzgemisches* (Steinsalz, Kieserit, Carnallit) vorgeschlagenen und versuchten Verfahren haben sich nur zwei ihrem Wesen nach verwandte bewährt.

Nach Vorster und Grüneberg sollten Carnallit, Kochsalz und Kieserit auf Grund der Verschiedenheit ihres spec. Gew. durch Schlämmung und zwar mittelst Setzmaschinen wie bei der Aufbereitung der Erze und bei der Kokswäsche getrennt werden. Die Salze sind aber so von einander durchsetzt und durchwachsen, dass durch die Zerkleinerung keine vollständige Loslösung von einander möglich ist, ferner ist der Unterschied im spec. Gew. (Carnallit = 1,618; Kochsalz = 2,200; Kieserit 2,517) nicht gross genug, um die Trennung bequem zu machen. — Nach Frank sollte auf Grund der Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid, ferner des Magnesiumchlorids durch Wasser bei hoher Temperatur in Magnesiumoxyd und Salzsäure das Abraumsalz auf der Sohle eines Flammofens mit Wasserdampf geglüht und aus dem Rückstande durch Auslaugen das Kaliumchlorid gewonnen werden. Die Gegenwart der anderen Salze erschwerte die Reaction oder führte sie in andere Richtung. Fast die ganze Menge des Kochsalzes war dem Kaliumchlorid beigemengt. — Auch die Abscheidung des Kaliumchlorids durch Salzsäure (Foelsche und Dr. Schrader) hat sich nicht bewährt.

Die beiden allein ausgübten Verfahren gründen sich (nach Franks Mittheilung) auf: 1) die leichtere Löslichkeit des Carnallits im Vergleich zu Steinsalz und Kieserit in Wasser, 2) die Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser unter Ausscheidung von Kaliumchlorid und Löslichwerden des Magnesiumchlorids, 3) die Löslichkeit des Carnallits in überschüssiger Magnesiumchloridlösung, beziehungsweise die Bildung von Carnallit aus Kaliumchlorid bei starkem Ueberschuss von Magnesiumchlorid und die sehr geringe Löslich-

Uebersicht der Verarbeitung des Abraumsalzes in Stassfurt.



keit von Magnesiumsulfat und von Natriumchlorid in viel Magnesiumchlorid enthaltenden Laugen, 4) die im Vergleich zum Kaliumchlorid verhältnissmässig grössere Löslichkeit des Natriumchlorids in kaltem Wasser. — Bei der in der Mehrzahl der Fabriken ausgeführten Süsswasserlösungsmethode wird das Rohsalz in Stücken oder zerkleinert mit soviel durch direct einströmenden Dampf erhitztem Wasser behandelt, dass die grösste Menge vom Kochsalz und Kieserit ungelöst bleibt. Aus der Lösung (durchschnittlich 10 Proc. Kaliumchlorid, 6—7 Proc. Natriumchlorid, 15—16 Proc. Magnesiumchlorid, 4 Proc. Magnesiumsulfat) scheidet sich beim Erkalten zunächst (bei 60—70° C.) [neben Schlamm] Kieserit, Anhydrit und ein Theil des mit gelösten Kochsalzes aus, bei weiterem Erkalten 65- bis 75procentiges Kaliumchlorid. Die Lauge davon wird so stark eingedampft — hierbei Magnesiumsulfat und Kochsalz (Bühnen-, Fischsalz) ausgesoggt — dass beim Erkalten fast alles Kaliumchlorid als „künstlicher" Carnallit, $KCl, MgCl_2, 6H_2O$ auskrystallisirt. Er wird durch directen Dampf siedend gelöst. Aus der Lösung krystallisirt dann beim Erkalten in grobkörniger Gestalt die grösste Menge des vorhandenen Kaliumchlorids. Die Mutterlauge enthält nur noch 1 Proc. davon. Alles Kaliumchlorid befreit man durch Decken mit Wasser oder reiner Kaliumchloridlauge vom anhaftenden Magnesiumchlorid und Kochsalz. [Man benutzt beim Decken die sog. latente Wärme. Beim ersten Absüssen wird ein Achtel der Menge des Kaliumchlorids, jedoch die Hälfte vom Natriumchlorid, beim zweiten ein Siebentel Kaliumchlorid und zwei Drittel Natriumchlorid gelöst.] — Bei der Laugenlösungsmethode wird zunächst reiner Carnallit dargestellt. Man behandelt zu diesem Zwecke das gemahlene Rohsalz unter beständigem Umrühren durch mechanische Rührwerke mit erhitzter Magnesiumchloridmutterlauge, welche man immer wieder gewinnt. Dabei wird nur der Carnallit des Rohsalzes gelöst. Er krystallisirt beim Erkalten fast vollständig und zwar von fremden Salzen frei wieder heraus und wird nun wie bei der Süsswasserlösungsmethode durch Behandlung mit siedendem Wasser zerlegt. Die Lauge liefert beim Eindampfen und darauf folgendem Erkaltenlassen nochmals Carnallit. Das Kaliumchlorid ist nach kurzem Decken mit kaltem Wasser

sehr hochgrädig (98—99 Proc.) Dieses Lösungsverfahren ist chemisch einfacher, liefert hochprocentigeres Product, gestattet daher eine Einschränkung beim Decken und liefert weniger zu verdampfende Laugen. Die Vortheile werden aber aufgewogen durch das Erforderniss complicirter Maschinenanlagen zum Mahlen und Rühren und hochgespannten (heissen) Wasserdampfes, weil man die Magnesiumchloridlauge nur möglichst wenig verdünnen darf, um zu verhindern, dass viel Kaliumchlorid in die erste Mutterlauge gehe. — Beide Methoden werden nebeneinander benutzt. Nur wenn der Gehalt des Rohsalzes unter 16 Proc. Kaliumchlorid herabsinken sollte, würde das Laugenlösungsverfahren voraussichtlich zur Herrschaft gelangen.

Ob man bei der Süsswasserlaugerei das Abraumsalz in Stücken oder zerkleinert anwendet, ist öconomisch ziemlich gleichgültig. Der Verlust an den in den Laugerückständen im ersten Falle zurückbleibenden Mengen Kaliumchlorid wird durch die Zerkleinerungskosten und den anderen Vortheil aufgewogen, dass die Rückstände in gröberer Form bequemer zu verarbeiten sind als in feiner. Neuerdings verwendet man vielfach Steinbrecher, die hauptsächlich den Carnallit, weniger den Kieserit und das Kochsalz zerkleinern. — Die Auflösung geschieht in grossen Kesseln aus Eisenblech mit eingelegten Siebdoppelboden, in einer (der sog. englischen) Fabrik mit Dampf von 4 Atmosphären. Die von der ersten Kaliumchloridkrystallisation bleibende Lauge wurde früher, als das Abraumsalz wie das Product doppelt so theuer, Kohle und Arbeitskraft doppelt so billig waren, zweimal nacheinander eingedampft und krystallisiren gelassen. Noch unter diesen Verhältnissen hat man die folgende schematische Uebersicht der verschiedenen Producte aufgestellt. Zwischen der dritten und vierten Reihe ist die bei 60—70° sich ausscheidende wesentlich aus Kochsalz bestehende Salzmenge nicht aufgeführt.

Producte	Zusammensetzung						
	KCl	$MgCl_2$	NaCl	SO_3 (O, Mg)	SO_3 O, Ca	H_2O	Unlösliches
Rohsalz	16	21	21.4	13	1.2	23.3	2.1
Lauge vom Lösekessel .	9.65	14.62	6.89	4.11	0.08	Rest	—
Löserückstände . . .	3.1	3.0	54.1	29.1	4.8	5.6	3.0
Erste Krystallisation .	61.85	2.58	26.28	0.80	0.24	Rest	—
Rückständige Lauge v. d. ersten Krystallisation .	4.89	17.58	4.83	3.66	—	—	—
Zur zweiten Krystallisation eingedampfte Lauge 32° B.	6.92	20.58	3.67	5.34	—	—	—

Producte	Zusammensetzung						
	KCl	$MgCl_2$	NaCl	$SO_2(O_2Mg)$	SO_2O_2Ca	H_2O	Unlösliches
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	3.66	6.33	67.08	1.70	—	—	—
Zweite Krystallisation .	49.56	4.50	30.47	2.71	—	—	—
Rückständige Lauge von der zweiten Krystallisation	3.28	22.83	2.07	4.16	—	—	—
Zur dritten Krystallisation auf 36⁰ B. eingedampfte Lauge . . .	5.08	28.48	0.35	3.04	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	11.36	4.41	56.10	12.24	—	—	—
Dritte Krystallisation .	22.58	26.62	16.52	0.84	—	—	—
Letzte nicht mehr siedewürdige Lauge . . .	0.61	31.32	—	3.17	—	—	—

Das Decken geschieht in hohen Bottichen mit eingelegtem Siebboden durch möglichst kaltes Wasser, da dieses mehr Kochsalz als Kaliumchlorid löst. Die Decklauge wird an geeigneter Stelle in den Betrieb aufgenommen. Das Kaliumchlorid trocknet man durch Centrifugiren, zuletzt durch Darren, in der Regel durch directes Feuer im Flammofen.

Die Laugenrückstände (4,8 Proc. Anhydrit, 29,1 Proc. Magnesiumsulfat, 54,1 Proc. Natriumchlorid, 3,1 Proc. Kaliumchlorid, 3,0 Proc. Magnesiumchlorid, 0,3 Proc. Unlösliches: Boracit, Mergel u. s. w., 5,6 Proc. Wasser) werden zur *Gewinnung des Kieserits* in Gefässen mit eingelegten Siebboden mit kaltem Wasser überbraust; dies schlämmt den Kieserit als feines Mehl fort, löst das Kochsalz theilweise oder lässt es in grösseren Stücken (zu Gewerbe- und Viehsalz) zurück. Den im Wasser vertheilten Kieserit befreit man durch ein feinmaschiges Sieb von Anhydrit, Mergel u. a. Verunreinigungen und schlägt ihn darauf in cylindrische oder parallelepipedische Formen, welche 25—30 Kg. fassen. In diesen erstarrt er dadurch zu festen Blöcken, dass ein Theil des Magnesiumsulfates unter Wasserbindung Bittersalz bildet und die Kieserittheilchen verkittet. Mitunter wird der Kieserit durch Glühen auf einen Gehalt von 72—80 Proc. gebracht. Er ist dann leichter in Wasser löslich. —

Durch Behandeln des Kieserits mit kaltem, besser mit heissem Wasser, erhält man Bittersalz ($SO_2.O_2Mg$, $7H_2O$). Dieser Process wird aber, um die Transportkosten des Wassers zu ersparen, in der Regel nicht in Stassfurt, sondern am Orte des Verbrauchs ausgeführt.

Die *Darstellung von Sulfat* ist darauf gegründet, dass sich Bittersalz und Kochsalz in Lösung bei niedriger Temperatur in sich abscheidendes Binatriumsulfat und gelöst bleibendes Magnesiumchlorid umsetzen: $SO_2.O_2Mg + 2NaCl = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$:

Die Laugenrückstände werden durch Abspülen mit Wasser sorgfältig von noch anhaftender Carnallit- oder Magnesiumchloridlösung befreit, weil erfahrungsmässig die Gegenwart von selbst kleinen Mengen Magnesiumchlorid die Ausbeute beeinträchtigt. Da ein Ueberschuss von Kochsalz dieselbe, wahrscheinlich durch Begünstigung der Krystallisation, erhöht, so gattirt man die Rückstände möglichst so, dass auf 1 Mol. Bittersalz 2 Mol. Kochsalz kommen. In Stassfurt wird keine künstliche Kälte angewandt, sondern man verarbeitet im Winter die das Jahr über angesammelten Rückstände, indem man dieselben entweder rasch durch directen Dampf mit Unterstützung mechanischer Rührwerke oder dadurch löst, dass man über die bereits verwitterte, d. h. theilweis schon Bittersalz enthaltende Masse in mit eingelegten Siebboden versehenen Bottichen warmes Wasser fliessen lässt und die Lösung dann in grosse hölzerne Kühlschiffe bringt. Das rohe, sich ausscheidende Glaubersalz (Zusammensetzung s. allgem. Th. d. Abschn.) wird durch Umkrystallisiren oder Lösen und Wiederaussoggen raffinirt.

Zur *Gewinnung von nur Magnesiumchlorid aus den Mutterlaugen* wird die Endlauge (von 35° B.) auf 39° B. oder 1,375 Volumgew. eingedampft und heiss in die für den Versand bestimmten Buchenholzfässer gefüllt.

Bei der *Verarbeitung der Mutterlauge auf Brom* concentrirt man dieselbe auf 40° B. und trennt das beim Erkalten krystallisirende Magnesiumchlorid von der hierbei bleibenden Mutterlauge. Diese letztere enthält 0,5—3,0 Proc. Brom als Magnesiumbromid. Sie wird, der Chlorgewinnung analog, mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, das überdestillirende Brom kühlt man in einem durch Wasser gekühlten Schlangenrohr aus Steingut und fängt es in einer Woulfschen Flasche aus demselben Material auf. Etwa noch nicht verdichtetes Brom gelangt zur Absorption in ein mit Eisenbohrspähnen gefülltes Eisengefäss. Im Anfange entwickelt sich nur Brom, dann Chlorbrom, zuletzt Chlor (aus dem Magnesiumchlorid) und Säure (Salzsäure?). Man destil-

lirt nur bis zum Beginn der Chlorbromentwickelung. Die Woulfsche Flasche wird zuletzt, um das in ihr etwa gebildete Chlorbrom überzujagen, erwärmt. Das entstandene Eisenbromid, sowie das aus der Woulfschen Flasche abgeheberte Bromwasser setzt man bei der nächsten Destillation von Magnesiumbromid zu, das gewonnene Rohbrom wird, weil es namentlich noch Chlor und organische Bromide enthält, zur Reinigung von letzteren aus gläsernen Retorten von 15 Liter Inhalt, welche in Sandbädern stehen, destillirt. Nur die erste Fraction ist chlorhaltig. — Bei der Darstellung von Bromkalium durch Sättigung mit Kali wird das dabei gebildete Kaliumperbromid durch Glühen des Rohsalzes, häufig unter Zusatz von Kohle in Bromid verwandelt.

Die Concentration der letzten Laugen darf nicht zu weit getrieben werden, weil die Ueberhitzung des Gefässbodens Verluste von Bromwasserstoffsäure veranlasst: $MgBr_2 + H_2O = 2HBr + MgO$. Die Wahl der Gefässe, aus denen das Brom entwickelt werden soll, ist sehr schwierig, weil Magnesiumchloridlauge leicht durchsickert. Jede Theerung, welche man, um dies zu vermeiden, vornimmt, verursacht einen Verlust von 50 Kg. Brom, da das letztere Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen des Theers substituirt. Man verwendet würfelförmige Steingefässe von 3 Cbm. Inhalt mit eingelegten Siebboden und heizt mit directem Dampf. Neuerdings sind grosse Schieferplatten zu den Gefässen verwandt. — Um die Bildung von Chlor zu vermeiden, wird nur die zur Zersetzung des Magnesiumbromids eben ausreichende Menge Schwefelsäure genommen. Mit 200 Kg. Braunstein entwickelt man in 2 Stunden 2—2½ Kg. Brom. — Die Darstellung von Brom wird in Stassfurt allein in den Fabriken „vormals Frank" betrieben. Das Gebäude ist durch einen grossen Schornstein und geeignete Zugeinrichtungen so vortrefflich ventilirt, dass die Arbeiter selbst beim Umgiessen nicht leiden. [Der Genuss von Spirituosen ist für dieselben sehr schädlich, weil die Schleimhäute dadurch reizbar werden.]

Vorschläge zur Gewinnung von Kaliumsulfat 1) aus Kainit $SO_2 . O_2K_2$, $SO_2 . O_2Mg$, $MgCl_2$, $6H_2O$, 2) aus Kieserit und Kaliumchlorid (analog der Bildung von Natriumsulfat): $SO_2 . O_2Mg + 2KCl = SO_2(OK)_2 + MgCl_2$.

1) Kainit zerlegt sich bei längerem Liegen an feuchter Luft in zurückbleibendes Kaliummagnesiumsulfat und abfliessendes Magnesiumchlorid: $SO_2(OK)_2, SO_2 . O_2Mg, MgCl_2, 6H_2O + nH_2O = SO_2 . (OK)_2, SO_2 . O_2Mg + MgCl_2 + (n+6) H_2O$. Aber der Umstand, dass der von den Gruben gelieferte Kainit so von Carnallit und Kochsalz und zwar in wechselnden Mengen durchwachsen ist, dass er nur 22—23 Proc. Kaliumsulfat enthält, dass seine rasche Zerlegung nach obiger Gleichung nicht einfach ist, dass endlich der Preis von Kainit durch die ausgedehnte Verwendung zu Düngstoffen hoch ist, machen

seine Verarbeitung in dieser Richtung unmöglich. — 2) Durch Reaction zwischen Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat entsteht Kaliummagnesiumsulfat: $3 KCl + 2 SO_2 . O_2Mg = SO_2(OK)_2$, $SO_2 . O_2 Mg$, KCl, $MgCl_2$. Behandelt man das Kaliummagnesiumsulfat mit reinem Kaliumchlorid, so bildet sich in feinkörniger Form Kaliumsulfat, während Carnallit gelöst bleibt: $SO_2 (OK)_2$, $SO_2 . O_2 Mg + 3 KCl = 2 SO_2 (OK)_2 + KCl, MgCl_2$. Der letztere wird wie oben zerlegt und das Kaliumchlorid von neuem in den Process eingeführt. Da das zu diesen Umsetzungen erforderliche Magnesiumsulfat eine umständliche Reinigung durch langwierige Schlämmprocesse erfordert, da das Magnesiumchlorid eine rasche und genaue Zerlegung der aufeinander einwirkenden Salze beeinträchtigt, anderseits aber die Verwandelung von Kochsalz in Sulfat durch Kieserit weit einfacher und bequemer zu bewerkstelligen ist, so wird man voraussichtlich in Stassfurt von der weiteren Ausbildung dieser Processe für die Praxis absehen.

Chemische Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

III. *Verarbeitung der Mutterlaugensalze in Kalusz.*

[Der Betrieb ist augenblicklich, wegen des „Nichtaushaltens" des Sylvins und des Mangels an einer rentabeln Methode den Kainit zu verarbeiten, eingestellt.]

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Sehr reines, hochgrädiges (95—97 Proc.) Chlorkalium. **Nebenproduct:** Kochsalz. Der geförderte Kainit wird bislang nur zu Düngsalzen verwandt.

Rohstoff. 1) Ein durch Thon und Gyps verunreinigtes Gemisch von Sylvin KCl, und Steinsalz. 2) Kainit $SO_2 (OK)_2$, $SO_2 . O_2 Mg$, $MgCl_2$, $6 H_2O$ mit 19,6—20,3 Proc. Kaliumsulfat, 14,2 Proc. Magnesiumsulfat, 11,1 Proc. Magnesiumchlorid, 27,2—27,5 Proc. Natriumchlorid, 0,5—2,8 Proc. Calciumsulfat, 9,2—9,8 Proc. Thon, Sand.

Der Sylvin findet sich frei von Carnallit und Kieserit in linsenförmigen, durch schwächere Bänder verbundenen Einlagerungen im mit Thon vermischten Steinsalz (Salzthon) in einer Mächtigkeit von 4 bis 33 M., im Durchschnitt 8 M. Dieselben enthalten in der Mitte fast reines Kaliumchlorid. — Das Kainitlager besitzt weit grössere Mächtigkeit als das in Stassfurt. Es ist auf 60 M. flacher Pfeilerhöhe durch zwei streichende Strecken auf mehr als 200 M. erschlossen und stellt schon jetzt eine sofort gewinnbare Menge von 100000—125000 T. dar. Man könnte täglich 200 T. verarbeiten. 1874 wurden 600 T. gefördert. — Wahrscheinlich sind beide Mineralien Producte einer secundären Umsetzung von Salzen, welche denen in Stassfurt entsprachen, wie Carnallit, Kieserit u. A. und welche durch süsses Wasser gelöst und in Sylvin und Kainit verwandelt wurden.

Man hat bereits an tieferen Stellen des Bergwerks Carnallitadern gefunden und erwartet bei weiterem Vordringen des noch verhältnissmässig flachen (115 M.) Werkes auf ein Carnallitlager zu stossen.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung (durch Mangel an eingeübten Arbeitern und ausreichenden Fördereinrichtungen erschwert) erstreckt sich bislang lediglich auf Kaliumchlorid. — Wegen der Abwesenheit von Magnesiumsalzen ist sie weit einfacher als die von Stassfurt. Sie würde noch einfacher sein, wenn dem geförderten Gemisch von Kochsalz und Kaliumchlorid nicht Gyps und Thon beigemengt wären. — Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaften einer mit Kaliumchlorid und Kochsalz kalt gesättigter Lösung, aus dem Salzgemisch in der Wärme fast allein Kaliumchlorid aufzunehmen und beim Erkalten wieder abzuscheiden.

Ausführung. Früher verfuhr man methodisch. Das auf 22—24 Proc. Kaliumchlorid, 30—32 Proc. Natriumchlorid gattirte reichere Erz wurde zerkleinert und in einem dem Schank'schen (S. 12) nachgebildeten aus 4 Behältern mit eingelegtem Siebdoppelboden bestehenden Laugensystem mit der von der letzten Arbeit gebliebenen und erhitzten Lauge behandelt. Der mit erschöpftem Erz gefüllte Behälter empfing zuletzt siedende Kochsalzlösung. [Die in die Krystallisirgefässe abgezogene Lauge enthielt 15 Proc. Kaliumchlorid, 17,4 Proc. Natriumchlorid; nach dem Auskrystallisiren zeigte sie im Sommer einen Gehalt von 11,5 Proc. Kaliumchlorid und 20,6 Proc. Natriumchlorid, im Winter von 7,2 Proc. Kaliumchlorid und 22,7 Proc. Natriumchlorid.] In dem Laugenrückstande befand sich noch fast ein Viertel des in ihnen ursprünglich vorhandenen Kaliumchlorids und fast alles Kochsalz. Er wurde zusammen mit den armen Erzen von nur 10—12 Proc. Kaliumchloridgehalt mit Wasser methodisch gelaugt, wobei alles Kaliumchlorid und Kochsalz, aber nicht Gyps und Thon in Lösung gingen. — Später verfuhr man ausschliesslich nach folgender Methode: Aus der gesättigten Lösung des angelieferten Salzes (6,3 Proc. Kaliumchlorid, 22,5 Proc. Kochsalz) soggete man wie beim gewöhnlichen Salzsieden unter fortwährendem Laugenzusatz das Kochsalz so lange aus, bis dieselbe einen Gehalt von 15—16 Proc. Kaliumchlorid und 16—17 Proc. Natriumchlorid zeigte. Sie wurde dann rasch

in Krystallisirbottiche geschafft, aus denen sich die grösste Menge des Kaliumchlorids abschied. Das ausgesoggte Kochsalz deckte man zur Befreiung von Kaliumchlorid mit gesättigter siedender Kochsalzlösung.

Chemische Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

2) Meerwasserindustrie.

[Auch hier sind, wie bei der Steinsalzindustrie, Gewinnung des Natriumchlorids und Verarbeitung der Mutterlaugen von einander getrennt.]

I. *Verarbeitung des Meerwassers.*

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kochsalz (s. allgem. Th. d. Abschn. S. 316). **Nebenproduct:** Mutterlauge (geht in die Industrie S. 352).

Rohstoff. Meerwasser (1,02 — 1,03 spec. Gew.). Es enthält im Kubikmeter etwa 28—31 Kg. Kochsalz, 5—6 Kg. Kaliumchlorid.

Gehalt verschiedener Meere an gelösten Bestandtheilen (Wagner).

		Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee	Nordsee (durchschnittl. von 7 Stellen)	Mittell. Meer (durchschnittl. von 3 Stellen)	Atlant. Ocean (durchschnittl. von 3 Stellen)	Todtes Meer (durchschnittl. von 5 Stellen)
Gehalt überhaupt	feste Salzmasse	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30
	Wasser	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,37	77,70
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Thln.	Natriumchlorid	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
	Kaliumchlorid	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
	Calciumchlorid	—	—	—	0,20	—	—	11,38
	Magnesiuu.chlorid	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
	Natrium- u. Magnesium- Bromid	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30	0,85
	Calciumsulfat	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63	0.45
	Magnesiumsulfat	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29	—
	Calcium- und Magnesiumcarbonat	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
	Stickstoffhaltige und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	1,00

Das Meerwasser ist die ursprüngliche und noch heute am ausgedehntesten ausgebeutete Kochsalzquelle. Es birgt eine Salzmasse von dem sechsfachen Rauminhalt der Alpen. Die Gewinnung wird besonders am atlantischen, mittelländischen und adriatischen Meere bis zum 48° n. B. betrieben. [Frankreich gewinnt fünf Sechstel

seines Salzes: 15000 T., Portugal 25000 T., Oestreich am adriatischen Meere 75000 T.]

Fabrikation. Uebersicht. Das Salz wird meistens durch freiwillige Verdunstung des Meerwassers in geeigneten Anlagen (Salzgärten, Laverien), mitunter mit Zuhülfenahme von künstlicher Wärme, selten durch Ausfrierenlassen von salzfreiem Wasser und Verdampfen der so concentrirten Salzlösung abgeschieden. Das letztere Verfahren erfordert Gegenden sehr niedriger Temperatur (— 18° C.) und muss, da das Wasser immer etwas kochsalzhaltig friert, fractionirt vorgenommen werden.

Ausführung. Zur Gewinnung des Kochsalzes durch freiwillige Verdunstung wird das Meerwasser vom Mai bis Mitte Juli in grosse, gegen die Fluthen geschützte Behälter geführt, in denen sich die darin vertheilten Unreinigkeiten absetzen. Es kommt dann in immer kleinere und flachere Behälter, in denen sich bei der Verdunstung zunächst Kalk, Gyps und Eisenoxyd abscheiden. Sobald das Wasser eine Concentration von 25° B. erreicht hat, beginnt das Kochsalz sich auf der Oberfläche als Kruste zu zeigen. Es wird in dem Maasse, als es auskrystallisirt, ausgekrückt und um anhaftendes Mutterlaugensalz (namentlich Magnesiumchlorid) abfliessen zu lassen in Haufen, die man zum Schutz gegen Regen mit Seegras oder Stroh bedeckt, gesetzt. Mit fortschreitender Concentration wird das Salz immer unreiner. Bei etwa 32° B. krystallisirt, wenn Abkühlung eintritt (nachts), schon Magnesiumsulfat. Die Lauge gelangt dann in die Mutterlaugenindustrie (s. u.). — Selten wird das Meerwasser in den „Gärten" nur auf ein Sechstel seines Volums concentrirt und dann weiter wie die Soolen mit künstlicher Wärme verarbeitet. — Nur geringe Mengen von Meerwasser macht man dadurch zu Gute, dass man unreines Steinsalz daraus umkrystallisirt.

In den Laverien werden Sandschichten so im Bereiche der Fluth aufgeschichtet, dass sie von letzterer überfluthet werden. Beim Eintritt der Ebbe effloreseirt dann das Salz aus jenen Hügeln; es wird mit der obersten Sandschicht während der Ebbe eingesammelt und mit Meerwasser ausgelaugt. Die angereicherte Lauge bringt man durch künstliche Wärme zur Trockne und befreit die trockene Masse von den zerfliesslichen Mutterlaugensalzen dadurch, dass man sie Wasserdämpfen aussetzt und dann lange zum Abfliessen jener Salze stehen lässt. Ausbeute: 20—30 Proc. des im Meere enthaltenen Salzes.

II. *Verarbeitung der Meerwassermutterlaugen.*

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Chlorkalium (mit etwa 15 Proc. Kochsalz und etwas Sulfat), 2) Glaubersalz ($SO_2(ONa)_2$), s. Allgem. Th. d. Abschn. S. 315). **Statistik.**

In jedem der zwei letzten Jahre wurden 4000 T. Glaubersalz und 1000 T. Chlorkalium gewonnen.

Rohstoff. Die auf 28 ° B. angereicherte Mutterlauge der Meerwassersalinen, welche Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Spuren von Brom- und Jodverbindungen enthält.

Fabrikation. Uebersicht. Die Meerwassermutterlauge wird von 28 ° B. bis auf 35 ° B. durch freiwillige Verdunstung concentrirt. Zwischen 32,5 ° B. und 35 ° B. setzt sich im Sommer ein Gemisch von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat, „sel mixte" (a), im Winter gleich ein Theil Natriumsulfat ab. Die Mutterlauge davon (b) enthält Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid. Das „sel mixte" (a) wird gelöst und durch die Carré'sche Eismaschine bei — 3 ° C. bis — 4 ° C. in sich abscheidendes Natriumsulfat und in Lösung bleibendes Magnesiumchlorid umgesetzt. Ein Ueberschuss von Natriumchlorid begünstigt die Reaction. Die Mutterlauge (b) bringt man mit einer kochenden Lösung von Magnesiumchlorid (d) zusammen. Dadurch wird das noch in der Lauge (b) vorhandene Magnesiumsulfat und Natriumchlorid (als „sel mixte") sofort niedergeschlagen. Die davon bleibende Mutterlauge (c) liefert beim Erkalten künstlichen Carnallit (KCl, $MgCl_2$, $6 H_2O$), welchen man einfach durch Behandlung mit kaltem Wasser in sich abscheidendes Kaliumchlorid und in Lösung gehendes Magnesiumchlorid (d) zerlegt: $KCl, MgCl_2, 6 H_2O + {}_n H_2O = KCl + MgCl_2 + ({}_n + 6) H_2O$. Die hier gewonnene, allerletzte (auch Magnesiumbromid enthaltende) Mutterlauge (d) ist es, welche zur Abscheidung des Magnesiumsulfats aus der Lauge (b) (s. o.) verwandt wird. — Das Kaliumchlorid und das Natriumsulfat reinigt man durch Waschen (Decken). S. Tabelle S. 355.

Noch bis vor Kurzem wurde aus der Lauge (b) das Magnesiumsulfat in weit langwierigerer und durch grösseren Brennstoffverbrauch und Mutterlaugenverlust (Schlammbildung) unvortheilhafterer Weise dadurch erhalten, dass man dasselbe im Winter langsam auskrystallisiren liess und die Mutterlauge dann auf 36 ° B. concentrirte. Dabei schieden sich erhebliche Mengen von wasserfreiem Magnesiumsulfat und Kochsalz (sel mixte) aus, welche unbequem zu beseitigen waren. Man benutzte auch sie zur Darstellung von Natriumsulfat. Aus der durch Wasser abgekühlten Lösung schied sich dann künstlicher Carnallit ab, der wie oben zerlegt wurde. — Bis zur Ausbeutung der Stassfurter Salzlager und der dadurch

bewirkten Preiserniedrigung des Kaliumchlorids auf mehr als die Hälfte machte sich das theuerere Verfahren von Merle (méthode à vingt huit degrés) bezahlt, die Mutterlauge direct durch eine Carré'sche Eismaschine auf — 18 ° C. abzukühlen, um dadurch Binatriumsulfat abzuscheiden ($2\,NaCl + SO_2.O_2Mg = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$). Die Mutterlauge davon dampfte man auf 36 ° B. ein und soggte dabei Kochsalz aus. Aus der erkalteten Lösung schied sich Carnallit ab, den man wie oben zerlegte.

Ausführung. Die Arbeit in der Carré'schen Eismaschine (s. S. 50) ist continuirlich. Das ausgeschiedene Salz wird durch Schaufeln mechanisch entfernt. Eine Maschine, welche stündlich 500 Kg. Eis zu erzeugen vermag, liefert in 24 Stunden 12—15 Tonnen Natriumsulfat. — Das Abdampfen von Lösungen, welche während desselben Salze (Soggesalze) absetzen, geschieht in Pfannen mit nach unten zusammengezogenen, parabolisch gewölbten Boden. Die Salze sammeln sich in der auf diese Weise gebildeten Rinne und werden von dort durch eine Schraube fortwährend gehoben und durch Schaufeln mechanisch beseitigt. — Die Erhitzung geschieht durch überhitzten Wasserdampf.

3) Salzquellen- und verwandte Industrien.

Der Verarbeitung der Salzquellen ähnlich ist die von Salzthon und von Wasser aus Salzseen.

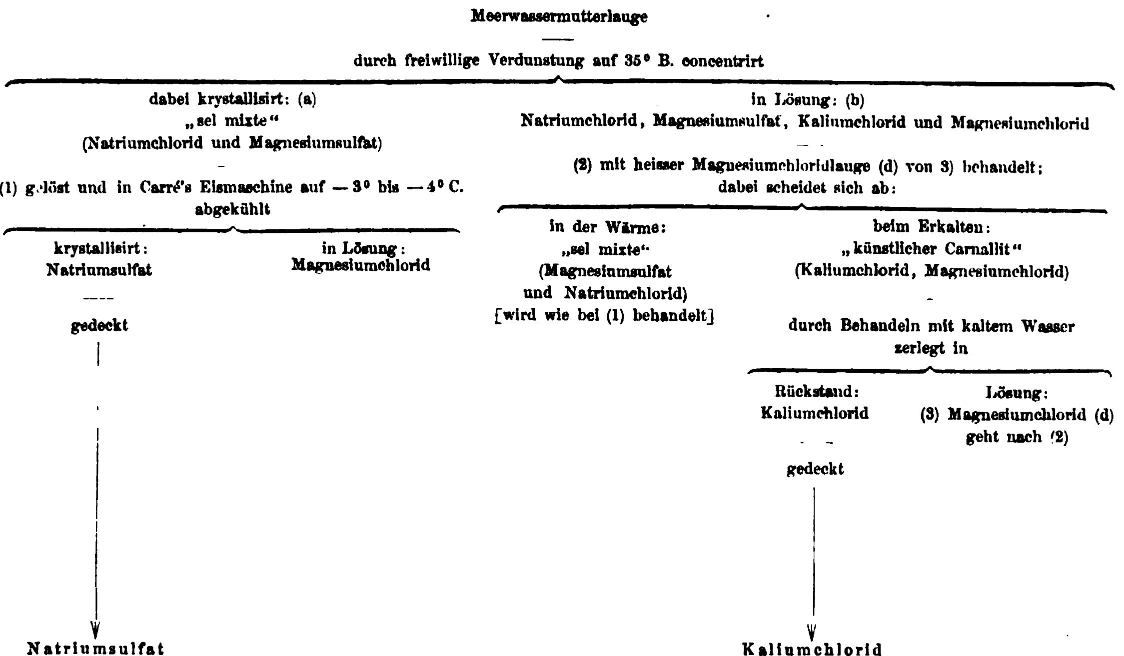
I. *Verarbeitung der Soolen.*

Die Verarbeitung vieler dünner (leichter) Soolen ist durch die Auffindung ausgedehnter Steinsalzlager öconomisch unmöglich geworden. — Die Mutterlaugen der Soolen enthalten häufig wie die des Meerwassers und wie das Abraumsalz der Steinsalzlager werthvolle Bestandtheile, werden aber durch die Concurrenz jener im Werthe gedrückt und daher selten verarbeitet. Das Verfahren gleicht dem beim Meerwasser beschriebenen.

Erzeugnisse und Verwendung. Kochsalz, für den Fall der Verarbeitung der Mutterlaugen auch Chlorkalium und schwefelsaures Natrium (s. Allgem. Th. d. Abschn.).

Rohstoff. Soolen; d. s. Lösungen von Steinsalz, welche selten a) in einem die Verarbeitung lohnenden Reichthum natürlich vorkommen (natürliche Soolen). Sie erheben sich dann mitunter wie ein artesischer Brunnen. In der Regel werden sie b) dadurch künstlich gebildet, dass man in ein tiefliegendes Steinsalzlager ein Bohrloch einstösst und in dieses entweder natürliche Quellen (Gruben-

Verarbeitung der Meerwassermutterlauge.



wasser) oder „Tagwasser" einfliessen lässt. Die Soole wird emporgepumpt. Man erhält sie dadurch in concentrirtem Zustande, dass man die Pumpen in die Steinsalzlager hineinhängt und nur geringe Mengen (0,1—0,2 Cbm. in der Minute) abhebt. (S. nebenstehende Tabelle).

Um verarbeitungswürdig zu sein, muss eine Soole mindestens 5 Proc. Natriumchlorid enthalten. Der Gehalt kann sich bis auf 27 Proc. erheben. — Mit Löthigkeit bezeichnet man den Procentgehalt der Soolen; mit Pfündigkeit den Gehalt im Cubikfuss.

Fabrikation. Uebersicht. Zur Abscheidung des Natriumchlorids aus den Soolen wird das Wasser beseitigt. Dieses geschieht für solche von 16 Proc. und darunter zunächst wie bei dem diesem Rohstoff sehr ähnlichen Meerwasser durch freiwillige Verdunstung (Gradirung). Die auf 16 Proc. gradirten oder von vornherein so concentrirten Soolen werden dann durch Verdampfung des Wassers, wobei das Kochsalz sich ausscheidet (ausgesoggt wird), entsalzt. Die ausser dem Natriumchlorid in der Soole vorhandenen fremden Verbindungen (Nebensalz) scheiden sich entweder vor der Krystallisation jenes (als Pfannensteinsalz: $SO_2 . O_2Ca$, $(SO_2)_2$, $(ONa)_2 . O_2Ca$, $SO_2 . O_2Mg$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) oder nach derselben als Mutterlaugensalz (KCl, $MgCl_2$ u. A.) ab. Die Soole befreit man, wenn sie sehr reich an Pfannensteinsalz ist (so alle gradirten Soolen), durch längeres Aufkochen (Stören), oft behufs Klärung unter Zusatz von Blut, zum grössten Theile davon. Wird nicht besonders gestört, so beseitigt man das Pfannensteinsalz bei Beginn des Soggens. Dabei wie beim Stören scheiden sich aber nicht alle Pfannensteinsalze aus, sondern sie werden nachher beim Soggen Veranlassung zur Bildung des in den Pfannen festbrennenden und den Betrieb störenden, dem Kesselstein ähnlichen Pfannensteins (Hungerstein). [Man verwandte denselben früher vor Erschliessung billigerer Quellen zur Fabrikation von Glaubersalz, von Glas und zu Dünger.] Der Vorschlag, wie beim Kesselstein durch Natriumcarbonat die den Pfannenstein bildenden Calcium- und Magnesiumsalze vor dem Versieden abzuscheiden, wird, weil er grosse kostspielige Einrichtungen erfordert, für die meisten Soolen wahrscheinlich zu kostspielig sein. Man hätte dann nur Natriumchlorid und Mutterlaugensalze (Natriumsulfat aus den schwefelsauren Erden; bequem zu gewinnen und werthvoller als Kochsalz).

Zusammensetzung von Soolen.

In 100 Th. Soole sind enthalten:	a) natürliche				b) künstliche		
	Halle	Schöne-beck	Dürren-berg	Kreuznach	Friedrichs-hall	Bohrloch-Antern	Rappenau
Natriumchlorid	17,718	9,623	6,599	1,415	25,563	23,652	25,850
Kaliumchlorid	0,166	0,007	0,008	0,006	—	0,112	—
Natriumsulfat	—	0,249	0,208	—			
Kaliumsulfat	—	0,014	0,004	—			
Calciumchlorid	0,134	—	—	0,261	—	0,272	—
Magnesiumchlorid . .	0,406	0,083	0,092	0,023	—	—	0,085
Calciumsulfat	0,466	0,339	0,250	—	0,006	0,395	0,042
Magnesiumsulfat . . .	—	0,012	—	—	0,437	0,375	0,413
Calciumcarbonat . . .	—	0,026	0,058	0,003	0,022	—	—
Ferrocarbonat	—	0,001	0,004	0,005	0,010	—	0,001
Magnesiumcarbonat .	—	—	—	0,001			
Aluminiumsulfat . . .	—	—	—	0,001			
Kieselsäure	—	—	—	0,013			
Organische Stoffe . . .	—	0,001	0,012	Spur			

Beim Versieden scheidet sich in dem Maasse, als Wasser verdunstet, zunächst an der Oberfläche (weil ja dort die Verdunstung stattfindet) das Kochsalz in der ihm eigenen Würfelform ab. Die Würfel gruppiren sich zu den bekannten Hohlpyramiden (Trichterchen) und zwar auf folgende Weise. Das erste Würfelchen sinkt in der Lauge ein, ist aber nicht schwer genug, sie zu durchbrechen und auf den Boden zu sinken (Fig. 39). Seine oberen 4 Kanten sind aber Ansatzpunkte zur Bildung neuer 4 Würfel, welche mit dem ersten eine kleine Holhpyramide an der Oberfläche bilden (Fig. 40). Dieselbe sinkt weiter ein. Sie dient schon zum Ansatz einer weit grösseren Anzahl von Würfeln (Fig. 41), welche sich fort und fort auf der Oberfläche vermehren, bis das ganze System so schwer geworden ist, dass es zu Boden niedersinkt (Fig. 42). [Da sich am Boden auch der Hungerstein festsetzt, so gelangen immer kleine Mengen Salz in jenen Salzstein hinein.] Geht die Verdampfung rasch, d. h. bei verhältnissmässig hoher Temperatur (90—100° C.) von statten, so bleiben die Krystalle nicht lange an der Oberfläche, an der allein sie wachsen können, sondern sinken rasch zu Boden, wo sie, da hier keine Verdunstung von Soole stattfindet, nicht mehr wachsen. Man gewinnt dann feinkörniges Salz. Andererseits entsteht bei langsamem Wachsthum (60—70° C.) grobkörniges. Dies bildet sich auch stets bei Unterbrechung des Betriebes (Sonntagssalz). — Sobald keine Salzhaut mehr erscheint, wird das am Boden der Pfanne angesammelte Salz „ausgewirkt", zur Beseitigung der Mutterlaugensalze (namentlich des Magnesiumchlorids und Calciumchlorids) abtropfen gelassen und darauf getrocknet. Der Siedeverlust beträgt 6—14 Proc.



Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.

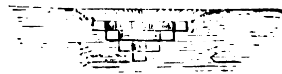


Fig. 42.

Ausführung. Die Gradirung ist in neuerer Zeit, seit durch Bohrung eine Anreicherung der Soole erreicht wird, mehr und mehr weggefallen. Sie wird, wie beim Meerwasser, selten durch Ausfrierenlassen des Wassers, vereinzelt nur durch Auflösen von unreinem Steinsalz in den Soolen, allermeist durch Verdunstung in den Sommermonaten bewerkstelligt. Selten geschieht die letztere in Salzgärten; man hat immer ein bereits reicheres Material als Meerwasser, welches daher schon einige mechanische Operationen zur Beschleunigung der Verdunstung bezahlt macht. Diese besteht darin, die Soole in möglichst dünnen Schichten mit womöglich bewegter atmosphärischer Luft in innige Berührung zu bringen. Man pumpt die Soole daher in einen hochgelegenen Behälter und lässt sie aus diesem in sehr dünnen Schichten herabfliessen. Dies ge-

schieht entweder in der Weise, dass die Soole terrassenförmig aufgestellte flache Kasten bei ihrem Herabsteigen durchströmt (Reichenhall), oder sie fliesst über die Dächer der Salinen, an Leinwandstreifen, an Seilen u. a. herab. Am vortheilhaftesten lässt man sie an grossen horizontalen Dornwänden, „hangenden Salzgärten“, die zu diesem Zwecke aufgeführt sind, langsam herabfliessen. Die Dornwände sollen die Soole zwingen, sich in Gestalt dünner Tropfen über die ganze Oberfläche auszubreiten (Tröpfelgradirung). Diese Wände besitzen oft grosse Oberflächen (in Schönebeck z. B. die Ausdehnung von fast 2 Kilm.) Die Stärke, d. h. die Schnelligkeit des Falles, lässt sich durch Hähne reguliren. Durch die „Geschwindstellung“ wird bewirkt, dass die Soole immer an der von dem Wind getroffenen Seite herabriesele. Man lässt sie mehrmals, in der Regel drei bis viermal, mitunter bis zu sechsmal, „fallen“. Die Concentration (Grädigkeit) kann dadurch bis auf 25 Proc. gebracht werden. Je mehr aber der Reichthum der Soole gesteigert wird, um so grösser wird der „Gradirverlust“. — Gleichzeitig findet in den Gradirwerken (wie in den Salzgärten) eine Reinigung, Abscheidung von Calciumsalzen, überhaupt von denjenigen schwerlöslichen Verbindungen, welche beim Verdampfen den lästigen Pfannenstein bilden, als „Dornstein“ statt. Derselbe wird mitunter zum Düngen verwandt. Zum Versieden gelangt die gradirte oder von vornherein siedwürdige Soole, nachdem sie sich in grossen Behältern geklärt hat, in grosse flache Pfannen aus Eisenblech, seltener aus Gusseisen. Wird gestört (meist in besonderen Pfannen), so lassen sich die Verunreinigungen als Schaum und Schlamm beseitigen. Das mit Krücken und Schaufeln ausgewirkte Salz wird in Körben aus Weidengeflecht oder auf, (bezhsw. über) neben den Pfannen angebrachten Bühnen zum Abtropfen der Mutterlaugensalze aufgehäuft und dann auf Horden in den Trockenkammern bei 50—60° C. oder auf Trockenpfannen getrocknet. — Man lässt in die Pfanne unausgesetzt Soole und zwar so lange nachfliessen, bis sich neben dem Kochsalz Mutterlaugensalz abzuscheiden beginnt. Unliebsame Unterbrechungen erfordert die Beseitigung des Pfannensteins. — Neuerdings hat man zur möglichst vollständigen Ausnützung aller beim Sieden abfallenden Wärme, gleichzeitig zur Erzeugung des im Handel jetzt besonders begehrten Grobsalzes, in Schönebeck runde, geschlossene, direct geheizte Pfannen von 6,5 M. Durchmesser (englische oder Rundpfannen) angelegt, in welchen die Soole zunächst gestört und unter Abscheidung von etwas Feinsalz auf den Sättigungsgrad concentrirt wird. Sie gelangt nun in zwei parallelepipedische Grobsalzpfannen, von welchen die eine durch die von der Rundpfanne abziehende Feuerung, die andere durch den aus diesen entweichenden Wasserdampf geheizt wird. Der Betrieb ist ein ununterbrochener. Das in den Rundpfannen niederfallende Salz wird durch ein in denselben befindliches mit Schaufeln besetztes Rührwerk nach einem an dem Rande befindlichen „Sumpfe“ geschafft und von dort ausgehoben. Das Grobsalz trocknet man in Trockenpfannen, das Feinsalz muss, da es fest zusammenbackt, vorher gemahlen werden. Es wird dann durch einen mechanischen, mit Dampf geheizten Salzdarrapparat getrocknet. Ausserdem werden

als Trockenapparate Tücher ohne Ende, über welche man in geschlossenen Räumen mittelst Ventilatoren heisse Luft führt, in neuester Zeit auch Centrifugen mit Dampf- und Heissluftzuführung angewendet.

Chemische Aufsicht. Die Prüfung der **Soolen** geschieht mittelst des specifischen Gewichts. Fremde Salze verändern zwar dasselbe, gestatten aber dennoch, wenn die Soole gleichartig bleibt, einen Schluss auf den Gehalt an Natriumchlorid.

II. *Verarbeitung von Salzthon.*

Der Salzthon (Haselgebirge), ein Gemenge von Thon und Salz, wie er sich z. B. im Salzkammergute findet, wird dadurch zu gute gemacht, dass man zunächst bergmännisch eine Grube (Sinkwerk) anlegt, in diese behufs systematischer Auslaugung Wasser eintreten lässt, welches dann, wenn gesättigt, emporgehoben und wie Soole verarbeitet wird.

III. *Gewinnung von Kochsalz aus Salzseen.*

Aus Salzseen (namentlich im Norden des caspischen Meeres: Eltonsee, Inderskische See, Bogdosee) wird das Salz dadurch gewonnen, dass man die durch freiwillige Verdunstung ausgeschiedenen Salzmassen sammelt, ablaufen lässt und (selten) aus Seewasser umkrystallisirt.

4) Ausbeutung von Natronquellen, -Seen und -Lachen.

Erzeugnisse und Verwendung. Araxes-Soda, ägyptische Soda, Latroni, durch thonigen Schlamm verunreinigte Salzmassen mit 18,4—22,9 Proc. Bi- und Mononatriumcarbonat, 16,0—77,4 Proc. Natriumsulfat, 2—5 Proc. Natriumchlorid, 1—10 Proc. Wasser. Wird im Orient besonders zur Darstellung von Seife verwandt (s. Allgem. Theil d. Abschn.).

Rohstoff. Die am Grunde und auf der Oberfläche von Quellen (Karlsbad), Salzseen und Salzlachen in Ungarn, der Araxesebene (Armenien), dem nördlichen Afrika, Persien, Indien, China, Unterägypten (bei Memphis und Homopolis), in der heissen Jahreszeit sich ausscheidenden Salzkrusten (Zusammensetzung gleich der des Productes). Das Salz der Seen enthält 12—14 Proc. Natriumcarbonat, 10—18 Proc. Natriumsulfat, 70—75 Proc. Natriumchlorid. Die durch

freiwillige Verdunstung gebildeten Salzkrusten werden von der Oberfläche abgenommen oder aus der Tiefe durch Taucher gehoben.

Die Soda ist vielleicht durch einen natürlichen Laugeprocess aus sodahaltiger Erde in die Seen gelangt. In die Erde kam die Soda durch Verwesung von Salzpflanzen. Man erklärt die Bildung auch durch Umsetzung zwischen Natriumchlorid und Calciumcarbonat, oder durch Reduction von Natriumsulfat zu Sulfid und Verwandlung des letzteren durch das im Wasser gelöste Kohlensäureanhydrid in Carbonat.

Fabrikation. Die aus den Seen gehobenen Salzkrusten werden einfach getrocknet und zum Verkauf nach Cairo und Alexandrien gebracht.

β) Aus der festen Erdkruste.

5) Verarbeitung von Chilisalpeter.

(Gewinnung von Natriumnitrat.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Chilisalpeter, Natriumnitrat. **Nebenproduct:** Jod bezhgw. Jodverbindungen, namentlich Kupferjodür mit 64,2 Proc. Jod, 32,4 Proc. Kupfer, 0,6 Proc. Wasser, 2,8 Proc. Verunreinigungen (Ulex) (s. Allgem. Th. d. Abschn.). **Statistik.** 1873 wurden 313188 T. Natriumsalpeter, 1875 30 T. Kupferjodür aus Südamerika ausgeführt. Die Salpeterfabrikation ist in Peru monopolisirt. 131 grössere Fabriken produciren täglich 300 T. Preis für die Tonne 72 bis 104 Mark.

Rohstoff. Chilisalpeter, durch erdige Theile braungefärbte Krystallmassen (Caliche), mit einem Gehalt von 48—75 Proc. Natriumnitrat, 20—40 Proc. Natriumchlorid, wechselnden Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat (0,059—0,175 Proc. Jod), Magnesiumchlorid, unlöslichen Erdtheilen und organischen Stoffen (Guano). Derselbe findet sich in einer Mächtigkeit von 0,25—1,5 M., $^1/_2$—2 M. tief unter der Oberfläche, unter einer Schicht von Sand, vermengt mit Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien (Costra) in einer Ausdehnung von etwa 230 Km. im Districte Tampa (an der Grenze zwischen Chili und Peru).

Selten tritt das Mineral zu Tage. Es wird dadurch gefördert, dass man die Lager durch Sprengen mit Pulver auf- und auseinanderreisst. 1 Cbm. liefert ungefähr 50 Kg. Salpeter. Der Vorrath reicht vermuthlich noch auf 1000 Jahre.

Nöllner erklärt die Entstehung dieser mächtigen Salpeterlager durch die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass gewaltige Massen von Seetangen durch Stürme, welche in der That dort herrschen, in die Bucht von Südamerika geworfen seien und durch langsame Oxydation des bei der Zersetzung entstehenden Ammoniaks die Bildung des Nitrates veranlasst hätten. Dadurch würde auch das beständige Vorkommen des Jods (und des Boronatrocalcits) im Rohsalpeter erklärt werden.

Fabrikation. Uebersicht. Man laugt den Rohstoff (Caliche) mit möglichst wenig Wasser aus und lässt den Salpeter sich aus der Lauge durch Krystallisation abscheiden. Die Mutterlauge mit 2,5—5 Gr. Jod im Liter wird in einigen Fabriken auf letzteres verarbeitet. Früher schlug man das Jod durch Schwefligsäureanhydrid, später durch salpetrige Säure, jetzt allgemein durch Mononatriumsulfit und Kupfersulfat als Kupferjodür nieder.

Ausführung. Der Rohstoff wird *) auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Ein Theil der Fabriken arbeitet in offenen, viereckigen Behältern, die besser eingerichteten (59 an der Zahl) aber in geschlossenen, eiförmigen Kesseln, welche mit zwei beweglichen Deckeln versehen sind, von denen der obere zum Einfüllen des Caliche, der untere zum Entleeren des erschöpften Minerals dient. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden, der in ungefähr ein Viertel der Höhe des Kessels angebracht ist und aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch directen Dampf erhitzt, welcher aus vier, bis unter den falschen Boden reichenden Röhren einströmt. In $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden ist die Flüssigkeit genügend mit Salpeter gesättigt und wird in Klärbottiche abgelassen; nach mehrstündiger Ruhe fliesst die klare Lauge in flache Krystallisirgefässe, die an einem möglichst freien, dem Winde zugänglichen Orte angebracht sind. In neuester Zeit hat man noch einen zweiten Klärbottich eingeschaltet, worin die Lauge etwa eine halbe Stunde bleibt, um das mechanisch suspendirte Kochsalz abzusetzen, ehe sie in die Krystallisirgefässe gelangt. Der in dem Siedekessel bleibende Rückstand, welcher noch zwischen 15 und 35 Proc. Natriumnitrat enthält, wird entweder sofort aus dem Kessel geschafft oder noch mit Brunnenwasser ausgekocht. Das Entleeren der geschlossenen Kessel geschieht einfach durch Herablassen des unteren Bodens, wodurch der Rückstand in untergeschobene Wagen

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über d. Entwickelung u. s. w.

fällt, in denen er aus der Fabrik weggefahren wird. — Die in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer grossen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 Cm. Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet.

Aus dem durch Natriumsulfit und Kupfersulfat gefällten Kupferjodür wird auf dem Continent das Jod entweder nach Langbein dadurch abgeschieden, dass man das erstere als feines Pulver nach gehörigem Auswaschen in Wasser vertheilt und in diese Flüssigkeit nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff einleitet, bis der Rückstand frei von weissen Körnchen (von Kupferjodür) ist. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch eine Lösung von Jod in Kaliumjodid fortgenommen. Man trennt dann die jodwasserstoffhaltige Lösung vom Kupfersulfid und benutzt das Waschwasser von letzterem, um darin neue Mengen von Kupferjodür zu vertheilen. Die Jodwasserstofflösung wird mit Pottasche neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft; dabei ballt sich der Schwefel zusammen und scheidet sich ab. Das Kupfersulfid wird durch Rösten wieder in Kupfersulfat übergeführt. — Oder man zersetzt das Kupferjodür durch Zink: $Cu_2J_2 + Zn = Cu_2 + ZnJ_2$; die Jodzinklösung wird durch Pottasche (aus Schafwollschweiss) in Kaliumjodid und Zinkcarbonat (Zinkweiss) übergeführt: $ZnJ_2 + CO(OK)_2 = 2KJ + CO . O_2Zn$.

6) Verarbeitung von indischem Salpeter.

(Gewinnung von Kaliumnitrat.)

Erzeugnisse und Verwendung. Salpeter, Kaliumnitrat (s. Allgem. Th. d. Abschn.). **Statistik.** 1874 wurden 44206 T. Kaliumsalpeter aus Indien (Bombay, Madras, Pegu) ausgeführt.

Rohstoff. Natürliche Salpetererde, salpeterhaltige Erde, welche in Ostindien, Aegypten, Persien, Ungarn, Spanien, Südamerika den Boden durchsetzt und oft aus demselben herauswittert.

Die Salpetererde in Bengalen enthält 0,7—9 Proc. Kaliumnitrat, 0,7—4 Proc. Calcium- und Magnesiumnitrat, 35—44 Proc. Calciumcarbonat, 40—50 Proc. in Säuren unlösliche Stoffe. — Auf Ceylon findet sich der Salpeter mit einem Gehalt von 2,4 Proc. Kaliumnitrat, 0,7 Proc. Magnesiumnitrat in Höhlen in einem Gestein, welches hauptsächlich aus Dolomit, vermengt mit Feldspath, Quarz und Glimmer besteht, in Ungarn (Debreczin) mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ Proc. Kaliumnitrat. Die Salpetererde wird dort mit Schaufeln oder Pflügen zusammengebracht (Kehrsalpeter). — Die Salpeterlager sind jedenfalls durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe entstanden. Das Kali wurde von feldspathartigem Gestein geliefert. So sind fortwährend neue Mengen von Salpeter

gebildet. Der Reichthum der genannten Gegenden daran erklärt sich durch die dort herrschende, den Process unterstützende hohe Temperatur und den Mangel an Regen, welcher den gebildeten Salpeter fortführen würde.

Fabrikation. Uebersicht. Dieselbe zerfällt in I. die Darstellung von Rohsalpeter mit durchschnittlich 20 Proc. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Erdsalzen, organischen Farbstoffen und Wasser, welche seine Hauptverwendung (zu Schiesspulver) unmöglich machen, und in II. die Reinigung (Raffinirung) desselben. — I. Die Gewinnung des Rohsalpeters besteht 1) im Auslaugen des Materials, 2) Ueberführung der in der Lauge enthaltenen Nitrate (sowie Chloride) der Erdmetalle (Calcium und Magnesium) in Kaliumnitrat („Brechen" der Lauge) durch Zusatz von Pottasche oder dieser ähnlich wirkenden Stoffen, wie Asche, Bikaliumsulfat (dem „Bruch"), 3) Concentration der Salpeterlauge, wobei alle fremden Salze, namentlich die Alkalichloride, sich ausscheiden. — Die Löslichkeit des Salpeters wächst mit der Temperatur stärker, als die irgend eines der sonst vorhandenen Salze. Wasser löst bei 0° 13 Proc., bei 100° 240—250 Proc. Kaliumnitrat, von Kaliumchlorid löst es bei 0° 29 Proc., bei 100° 57 Proc., von Natriumchlorid bei 0° 35 Proc., bei 100° 39 Proc. seines Gewichts. Die Löslichkeit von Natriumchlorid und Kaliumnitrat ist bei 23° die gleiche; oberhalb dieser Temperatur ist die des letzteren, unterhalb derselben die des ersteren die grössere. Man kann daher bei den über 23° liegenden Temperaturen das Natriumchlorid aussoggen, unter 23° krystallisirt dagegen Kaliumnitrat aus, während Natriumchlorid gelöst bleibt. Beim Erkalten der bei 3) (s. o.) gewonnenen Lauge scheidet sich daher 4) der Salpeter aus.

II. Die Raffinirung des Salpeters besteht im Umkrystallisiren und wiederholten Waschen (Decken) des umkrystallisirten Salzes. Beim Lösen setzt man Leim zu, weil sich derselbe mit den organischen Bestandtheilen zu einer geronnenen, an der Oberfläche sich abscheidenden und daher leicht entfernbaren Masse (Schaum) verbindet.

Ausführung. In den nordwestlichen Provinzen Ostindiens wird (in rohester Weise) die Salpetererde ausgelaugt und die gesättigte Lauge in unglasirten, flachen Schalen der Sonnenwärme ausgesetzt. Den sich ausscheidenden Rohsalpeter krystallisirt man um, die Lauge wird auf Kochsalz versotten. — In Calcutta wird die Erde in aus Letten gestampften Filtern festgetreten, mit Wasser

eingeweicht und nach einiger Zeit mit frischem Wasser gewaschen. Die geklärte Lauge dampft man bis zur Krystallhaut ein und gibt die sich abscheidende unreine Krystallmasse an die „refiners“, welche vor dem Umkrystallisiren das Material in Haufen aufstürzen und öfters umschaufeln, um die Kaliumsilicate zu zerlegen und Calciumnitrat in Kaliumnitrat überzuführen. Zu letzterem Zweck setzt man bei sorgfältigerem Betrieb (so z. B. in Ungarn) Holzasche zu. — [Der rohe Salpeter mit 45—70 Proc. Kaliumnitrat heisst Dhouah, der raffinirte Kalmee.]

Chemische Aufsicht s. Allgem. Theil d. Abschn.

7) Verarbeitung von künstlicher Salpetererde.

(Gewinnung von Kaliumsalpeter.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Kaliumsalpeter. **Nebenproduct.** Digestivsalz (KCl, NaCl). S. Allgem. Theil d. Abschn. **Statistik.** In Schweden wurden 1873 100 T., in Mittel- und Oberägypten in acht Salpeterplantagen jährlich gegen 600 T. raffinirter Salpeter gewonnen.

Rohstoff. Künstliche Salpetererde, welche durch Nachahmung des von der Natur bei der Bildung von natürlichem Salpeter vollzogenen Zersetzungsprocesses in kälteren Klimaten durch Auswahl geeigneter Rohstoffe und Herstellung günstiger Verhältnisse erzeugt wird. Man mengt stickstoffreiche, organische Abfälle (Dünger, Haut, Sehnen, Blut, wollene Lumpen u. A.) locker mit kalkreicher Erde und womöglich kalihaltigen Stoffen, wie Holzasche, und unterstützt den Salpeterbildungsprocess durch Umschaufeln und Begiessen der Haufen (Plantagen) mit Jauche. Die Erde ist „reif“, wenn aus 1 Cbm. genommener Probe 3 bis 4 Kg. Salpeter gewonnen werden.

In Schweden, wo jeder Grundbesitzer Salpeter als Steuer zu liefern hat, bildet man aus den genannten Materialien in der Regel 1,88—2,51 M. hohe, mit Stroh oder Reisig (zur Beförderung des Luftzutritts) durchzogene, dem Winde ausgesetzte Haufen oder Mauern. An der Seite, an welcher die Mauern vom Winde bestrichen werden und in Folge dessen die stärkste Verdunstung von Wasser stattfindet, wittert der gebildete Salpeter aus und kann abgekratzt werden. Man begiesst den Haufen daher von Zeit zu Zeit nur an der Rück- (nicht Wind-) seite. Zur Bildung von jährlich 500 Kg. Salpeter müssen mindestens 2850 Cbm. in Haufen liegen. Davon ist jedes Jahr ein Drittel reif. Die reife Erde wird zur Vollendung der Zersetzung vor der weiteren Verarbeitung eine Zeit lang an

luftiger Stelle gelagert. — In der Schweiz verwendet man die unter den Bodenbrettern der Stallungen befindliche, mit dem Urin der Thiere getränkte Erde. Ein Stall wird alle sieben Jahre ausgenommen und liefert dann 25—100 Kg. Salpeter. — In einigen Gegenden bringt man die mit Kalk gemengte Erde in die vertieften Schafställe, um dort den Urin aufzunehmen und darauf nach zwei- bis dreijähriger Lagerung unter einem Schuppen, wobei sie mit Jauche und Wasser feuchtgehalten wird und wo man sie umschaufelt, „reif" zu sein. — In Ungarn verarbeitet man die Erde aus den unbedielten Wohnungen und Stallungen der armen Leute (Gayerde, Gaysalpeter).

Fabrikation. Gleicht im Wesen ganz der aus natürlicher Salpetererde (s. S. 364).

Ausführung. I. Rohsalpeter. Das Auslaugen findet stets methodisch in Fässern oder flachen Kasten aus Eichenholz mit eingelegten Siebdoppelboden statt. Die Lauge (zwölf- bis vierzehnprocentig) enthält Nitrate und Chloride von Kalium, Natrium, Ammon, Calcium, Magnesium. Verwendet man, wie es mitunter geschieht, als „Bruch" (s. o.) an Stelle von Pottasche oder Holzasche Kaliumsulfat, so muss, da sich sonst leichtlösliches Magnesiumsulfat bilden würde, das Magnesium vorher durch Kalkmilch ausgefällt werden. Mitunter nimmt man in diesem Falle an Stelle des Kaliumsulfates Natriumsulfat. Dann bildet sich zunächst Natriumsalpeter, der wie bei der Fabrikation des Conversionssalpeters (s. d.) durch Kaliumchlorid umgesetzt wird. Die Menge des zu verwendenden „Bruchs" wird durch Vorprobe festgestellt. — Nach dem Brechen enthält die Lauge ausser Kaliumnitrat hauptsächlich noch Natrium- und Kaliumchlorid, welche sich (s. o.) beim Eindampfen abscheiden, ausserdem ist etwas Natriumnitrat (durch Umsetzung von Kaliumsalpeter und Natriumchlorid) entstanden, ferner sind noch Kaliumcarbonat, Calcium- und Magnesiumsalze, welche durch Ammonsalze in Lösung gehalten werden, zugegen. — Das Eindampfen der Lauge geschieht in halbkugelförmigen Kesseln, in welche man an Ketten einen Pfahleimer (s. S. 15) aufhängt, der die gelösten und beim Erhitzen sich ausscheidenden Erdcarbonate und Sulfate aufnehmen und so verhindern soll, dass dieselben am Boden des Kessels als Kesselstein anbrennen. Auf der Oberfläche scheiden sich organische Verunreinigungen ab, die man mit einem durchlöcherten Löffel beseitigt. Kaliumchlorid und Natriumchlorid scheiden sich gleichfalls an der Oberfläche ab, werden ausgekrückt und durch ein methodisches Verfahren vom anhaftenden Salpeter getrennt. [Sie gehen als Digestivsalz in den Handel.] — Sobald eine Probe der Lauge, auf einen kalten Gegenstand gebracht, erstarrt, unterbricht man die Concentration, lässt die Lauge bei 60° C. fünf bis sechs Stunden lang klären und darauf bei niedriger Temperatur den Salpeter innerhalb vierundzwanzig Stunden in gelbgefärbten Krystallen (Rohsalpeter) sich abscheiden. Nur für den seltenen Fall, dass der Rohsalpeter unmittelbar in den Verbrauch gehen soll, erzeugt man bei der Krystallisation Mehl. Die Mutterlauge (Heck- oder Altlauge) wird beim nächsten Sieden, nachdem die Chloride abgeschieden sind, zugesetzt.

II. Beim Raffiniren verwendet man eine zur vollständigen Lösung unzureichende Wassermenge, wodurch ein Theil der Chloride von vornherein ungelöst zurückbleibt. Wenn nöthig, setzt man auch hier noch etwas Bikaliumcarbonat zur Ausfällung von Calcium- und Magnesiumsalzen zu. Zur Abscheidung der organischen Stoffe mittelst Leim (0,03 Proc.) wird die Lösung erst wieder verdünnt. Die heissgesättigte Lauge lässt man dann vierundzwanzig Stunden lang bei 90° C. klären und rührt bei der Abscheidung des Salzes, um „Salpetermehl" zu erhalten. Die Mutterlauge wird zum Lösen neuer Mengen an Stelle von Wasser verwandt. — Das Waschen vollzieht man in Bottichen mit eingelegten Siebdoppelboden, die mit Leinen bedeckt sind, so lange, bis die ablaufende Lösung keine erheblichen Mengen von Chloriden mehr enthält. — Das Mehl wird in einer Pfanne oder auf mit Leinewand überzogenen Tafeln getrocknet. — Mitunter beschränkt man sich auch beim Raffiniren auf ein methodisch ausgeführtes Waschen.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Verarbeitung des Kryoliths, s. im Abschn. X.

8) Verarbeitung von sodahaltigen Auswitterungen des Bodens.

Erzeugnisse und Verwendung. Natürliche (unreine) Soda. (S. Allg. Th. d. Abschn.) [Dieselbe wird in den Ländern, in denen man sie gewinnt, verbraucht, nur die ägyptische geht mit Wüstensand gemischt in Ziegelform ins Ausland.]

Rohstoff. Auswitterungsproduct des Bodens (und sehr flacher Seen) in Ungarn bei Szegedin (Széksó, sprich Seek- oder Zickerde, mit 6—15 Proc. Carbonat), auf dem Steppengebiet zwischen Theiss und Donau und jenseits der Donau bei Stuhlweissenburg, ausserdem im nördlichen Afrika, Persien, Indien, China, Unterägypten (Urao) u. A. Das Salz ist durch Regen und Thau gelöst und bleibt aus der durch Haarröhrchenwirkung an die Oberfläche geführten Lösung beim Verdunsten derselben in der warmen Jahreszeit zurück. Man kehrt alle 3—6 Tage die 0,013 M. dicke Salzkruste ab.

Fabrikation. Die Erde wird ausgelaugt, die Lauge eingedampft, das sich dabei ausscheidende Salz zur Zerstörung der organischen Bestandtheile calcinirt und die Soda in Formen gegossen.

9) Verarbeitung von Feldspath.

(Nicht mehr im Betrieb.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Pottasche bezhw. Aetzkali (s. Allg. Th. d. Abschn.). **Nebenproducte.** Thonerdehaltiger Laugenrückstand, früher wohl auf Alaun verarbeitet, dann Material zur Fabrikation von Cement, Kieselsäure u. A.

Rohstoff. 1) Kalifeldspath (Orthoklas), Kalium-Aluminiumsilicat mit durchschnittlich 11 Proc. Kalium; 2) Flussspath, Kreide und Aetzkalk.

Fabrikation. Nach der besten Methode von Ward und Wynants schliesst man den Feldspath mit Flussspath auf. Die feingepulverten Materialien werden in dem Verhältniss miteinander gemengt, dass die Menge des im Flussspath enthaltenen Fluors der im Feldspath enthaltenen Menge von Kalium äquivalent ist, darauf im Gypsofen, in Gasretorten oder in Cementöfen bis zum Fritten erhitzt und alsdann ausgelaugt. Dabei geht Kaliumhydroxyd in Lösung. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid führt man dieses in Carbonat über, scheidet gleichzeitig die in reicher Menge vorhandene Kieselsäure ab und dampft die Lösung von Kaliumcarbonat ein. Während dieses Vorganges wird das aus dem Feldspath herrührende Natriumcarbonat ausgesoggt. Der Laugenrückstand ist Pottasche. Ausbeute: 87 Proc.

b) Verarbeitung von organischem Rohstoff.

α) Aus dem Meer und seinen Abkömmlingen.

10) Verarbeitung der Meerespflanzen.

(Gewinnung von Kaliumjodid.)

[Zwölf Fabriken bei Glasgow, zwei in Irland, zwei in Brest und Cherbourg.]

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Jod. (S. Allg. Th. d. Abschn.)

Der Werth des Jods ist, seit dasselbe zur Darstellung der violetten, blauen und grünen Theerfarbstoffe unentbehrlich geworden ist, erheblich gewachsen. Sein Preis ist in demselben Maasse gestiegen, als der für die nebenbei gewonnenen Soda- und Kalium-

salze durch Erfindung des Le Blanc-Processes und Erschliessung des Stassfurter Abraumsalzlagers gefallen ist. Die Gewinnungskosten müssen jetzt vorwiegend vom Jod aufgebracht werden.

2) Schwefelsaures Kalium mit 50 Proc. Kaliumsulfat, 30 Proc. Magnesiumsulfat und anderen Salzen. 3) Kelpsalt, ein Gemisch von Natriumchlorid, Binatriumsulfat, Binatriumcarbonat (geschätztes Material für die Sodafabrikation). 4) Chlorkalium. 5) Schwefel. 6) Brom. (S. allg. Th. d. Abschn.) **Nebenproducte.** Alkalireiche Laugenrückstände, welche in die Bouteillenglasfabrikation gehen.

Statistik. 1874 wurden in Grossbritannien 121 T. Jod, davon neun Zehntel in Glasgow, in Frankreich 51 T. (1865 noch 1700 T. Kaliumsalze in Frankreich und England) gewonnen. Eine Fabrik (Paterson in Glasgow) verarbeitet 10000—12000 T. Meerpflanzenasche (Kelp) auf 36 T. Kaliumjodid, 2500 T. Kaliumchlorid, 1500 T. Kaliumsulfat, 5000 T. Kelpsalt, 100 T. Schwefel.

Rohstoff. Am Ufer des Meeres oder im Meerwasser gewachsene Pflanzen, namentlich Fucus-Arten und andere Tange. Dieselben haben die im Meerwasser sehr dünn vertheilten, leichtlöslichen Salze, besonders Kaliumjodid, in sich angesammelt.

Die Jodsalze sind im Meerwasser in Zehntausendsteln, oft in noch geringerer Menge enthalten, so dass die Gewinnung aus diesem selbst unmöglich wäre. — Die im Meere gewachsenen, angeschwemmten (getrifteten) Pflanzen sind reicher an Jod- und Kaliumsalzen als die am Ufer geschnittenen. Sie werden am Atlantischen Meere, besonders in der Normandie und in Schottland gesammelt.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitung gleicht der des Abraumsalzes, ist aber wegen der Abwesenheit von Magnesium-, Calciumsalzen und anderen Verunreinigungen einfacher als jene. 1) Die Pflanzen werden verascht, wobei die Asche zu Blöcken, in Frankreich Varech, in England Kelp genannt, zusammenschmilzt. 2) Man laugt die Blöcke aus. Die Lauge besteht aus den Chloriden, Sulfaten, Jodiden, Carbonaten, Sulfiten, Hyposulfiten, Cyaniden und Sulfiden des Kaliums und Natriums. Die fünf letzteren sind aus den organischen Säuren der Pflanzen beim Veraschen entstanden. Die Chloride, Sulfate und Carbonate werden durch abwechselndes Soggen und Krystallisirenlassen (wie in Stassfurt, s. d.) aus der Lauge gehoben und durch Decken, erforder-

lichenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt. Die dabei bleibende Jodlauge (1,33 — 1,38 spec. Gewicht) enthält ausser dem Natrium- bezhgw. Kaliumjodid noch Natriumchlorid, Natriumsulfat, -sulfid, -sulfit, -hyposulfit, -ferrocyanür (Spuren) und wenig Bromsalze, welche, wenn man jetzt unmittelbar das Jod abscheiden wollte, sich oxydiren und zur Bildung von Jodwasserstoffsäure und dadurch zu Jodverlust Veranlassung geben würden. ($J + H_2O +$ reducirende Stoffe = oxydirte Stoffe $+ JH$). Man zersetzt daher die Salze zunächst durch Schwefelsäure, wobei eine grosse Menge Schwefel (1 Proc. vom Kelp) durch Zersetzung von Hyposulfiten gewonnen wird. Zugleich scheidet sich ein Theil des Mutterlaugensalzes als schwerlösliches Alkalisulfat ab. Aus den hiervon bleibenden letzten Mutterlaugen wird das Jod in England durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein, in Frankreich durch Chlor abgeschieden. Trotz der Gegenwart von Chlorverbindungen entwickelt sich nicht früher Chlor, als bis alles Jod-, bezhgw. Bromalkali zersetzt ist, denn: $KJ + Cl = J + KCl$. Die kleinen Mengen des mitabgeschiedenen Broms werden vom Wasser aufgenommen und durch Destillation mit Braunstein gewonnen. Das Jod reinigt man zuletzt durch Sublimation.

Ausbeute: Die Pflanzen geben 3—5 Proc. Kelp oder Varech. Dieses enthält 25—30 Proc. Kaliumchlorid, 10—12 Proc. Bikaliumsulfat, 6 — 7 Proc. Kaliumcarbonat, 15 Proc. eines Gemenges von Natriumcarbonat, -sulfat, -sulfit, -hyposulfit, -chlorid und -sulfid, 30 — 40 Proc. Sand und Alkalisilicat. Der Jodgehalt wechselt von 0,22—2,09 Proc. je nach der Art der Pflanze und den verschiedenen Theilen derselben (Blätter sind am reichsten). Aus 1000 Th. Tangasche werden ungefähr gewonnen: 4 Th. Jod, 236 — 280 Th. Kaliumchlorid, 173 Th. Kaliumsulfat, 134 Th. Kelpsalt. Die Angaben weichen hierüber sehr von einander ab. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Die Veraschung der getrockneten Pflanzen geschieht an Ort und Stelle meistens noch in roher Weise unter Verlust von viel Jod in Gruben. Die Masse schmilzt dabei auf ein Zweiundzwanzigstel zusammen. Man bildet Blöcke von 500 Kg.

Vorschläge, die Pflanzen (öconomischer), statt sie zu veraschen, der trockenen Destillation zu unterwerfen (wie Steinkohle bei der Gasfabrikation), sind wegen des theuren Transportes der Seepflanzen nicht dauernd zur Ausführung gekommen. Man könnte dabei Paraffin, Leuchtöl, Leuchtgas, Essigsäure u. A., ferner eine zum Entfärben sehr brauchbare Kohle erhalten. Diese würde zur Ge-

Verarbeitung der Algen und Tange.

Algen und Tange

verascht und geschmolzen

Kelp oder Varech

methodisch ausgelaugt

- **Rückstand:** → **Laugenrückstand**
- **Lauge:** Alkali-Chloride, -Jodide, -Sulfate, -Carbonate, -Hyposulfite, -Sulfide, -Cyanide u. a.
  - **eingedampft:**
    - es krystallisirt:
      - in der Wärme:
        - I. ein Gemisch von Bikalium- und Binatriumsulfat → **Schwefelsaures Kalium**
        - II. ein Gemisch von Natriumchlorid, Natriumsulfat und -carbonat → **Kelpsalt**
      - beim Erkalten: Kaliumchlorid — gedeckt → **Kaliumchlorid**
    - **in Lösung: Jodlauge**
      - **mit Schwefelsäure versetzt**
        - **es scheidet sich ab:**
          - in der Wärme → **Schwefel**
          - beim Erkalten → **Kaliumsulfat**
        - **Lösung: (Jodlauge)**
          - **in England mit Braunstein destillirt** → **raffinirtes Jod**
          - **in Frankreich mit Chlor behandelt** — **Rohjod** — **häufig sublimirt** → **raffinirtes Jod**

Laugenrückstand | **Schwefelsaures Kalium** | **Kelpsalt** | **Kaliumchlorid** | **Schwefel** | **Kaliumsulfat** | **raffinirtes Jod**

winnung der Salze ausgelaugt werden. Ebenso erfolglos ist der Versuch geblieben, durch Gährung der nicht eingetrockneten Tange einen die Salze enthaltenden Saft zur Verarbeitung zu gewinnen. Neuerdings sollen die Pflanzen in continuirlich im Betriebe befindlichen Oefen verbrannt und die aus denselben tretenden Verbrennungsgase zum Trocknen neuer Mengen verwandt werden. Dadurch lassen sich in 24 Stunden mit 300—400 Kg. Steinkohle 60 T. Algen zu 3 T. Kelp verarbeiten.

Die Kelpblöcke werden methodisch ausgelaugt. Laugenrückstand: 30—40 Proc. vom Kelp. Aus der geklärten und eingedampften Lauge (1,180—1,20 spec. Gewicht) scheidet sich zuerst Calciumsulfat ab, nach weiterem Eindampfen krystallisirt ein Gemisch von 50 Proc. Kaliumsulfat, 30 Proc. Natriumsulfat und anderen Salzen mit 20 Proc. Wasser aus (schwefelsaures Kalium). Man dampft weiter ein und soggt dabei ein Gemenge von Natriumchlorid mit wenig Binatriumsulfat und Binatriumcarbonat heraus (Kelpsalt). Sobald sich Kaliumchloridkrystalle zeigen, wird die Lauge vom Feuer entfernt, dann krystallisirt beim Erkalten Chlorkalium von 80 bis 90 Proc., welches man durch Decken auf 92—93 Proc. bringt. In Frankreich lässt man das Kaliumsulfat nicht auskrystallisiren, sondern soggt es mit dem Kelpsalt aus und trennt die Salze nachher. Dieses Verfahren des abwechselnden Soggens und Krystallisirenlassens wird solange, in der Regel viermal, wiederholt, bis man eine sehr concentrirte Kaliumjodidlauge (Jodlauge) gewonnen hat. Die späteren Krystallisationen werden immer weniger rein. — Zur Jodabscheidung destillirt man mit Braunstein und Schwefelsäure (England) aus bleiernen Gefässen oder gusseisernen halbkugelförmigen Kesseln. Die Joddämpfe treten in Vorlagen aus Steinzeug, in denen sich alle 14 Tage etwa 100 Kg. Jod ansammeln. — In Frankreich wird nur eine zur Zersetzung der Alkalisulfide und -carbonate erforderliche Menge Schwefelsäure zugesetzt und die vom dabei ausgeschiedenen Schwefel getrennte Lauge, um alle Schwefelverbindungen in Sulfate überzuführen, mit etwas Braunstein eingetrocknet und geglüht, dann mit Wasser ausgelaugt und die Lauge auf 32° B. verdünnt. [In letzter Zeit scheint die Oxydation billiger durch atmosphärische Luft ausgeführt zu werden.] Das Jod wird durch Chlor abgeschieden, decantirt und auf Thonplatten getrocknet.

Bei der Abscheidung des Jods muss namentlich beim französischen Verfahren vorsichtig und langsam gearbeit werden. Ein

Ueberschuss von Chlor bewirkt Bildung von flüchtigem Chlorjod; fehlt es an Chlor, so bleibt ein Theil des Kaliumjodids unzersetzt. Auch beim englischen Verfahren ist, weil die Lauge noch Chlorverbindungen enthält, die Bildung von Chlorjod möglich, freilich erst dann, wenn alles Kaliumjodid zersetzt ist, denn KJ + Cl = KCl + J. — Die Sublimation geschieht in steinernen (etwa 20 Kg. fassenden) Retorten, von denen jedesmal sechs in einem Ofen und zwar in Sand oder in einer Salzlösung stehen.

Vorschläge zu einer rationelleren Abscheidung des Jods haben noch keinen Eingang zu finden vermocht:

1) Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Jodlauge entbindet Eisenchlorid alles Jod: $2HJ + Fe_2Cl_6 = 2J + 2HCl + 2FeCl_2$. Das Jod fällt als schwarzes Pulver nieder. 2) Aus der angesäuerten, also Jodwasserstoffsäure enthaltenden Lauge wird das Jod mittelst Pyrokaliumchromat gefällt und darauf sublimirt: $6KJ + Cr_2O_7K_2 + 10SO_2(OH)_2 = 6J + (SO_2O_2)_3.Cr_2, SO_2(OK)_2$ (Chromalaun) $+ 6SO_2.OK.OH + 7H_2O$. 3) Man fällt das Jod durch ein Kupferoxydulsalz (in der Regel in Gestalt von Kupfervitriol, dem zur Reduction Eisenvitriol oder Mononatriumsulfit zugesetzt ist) als Kupferjodür und setzt es daraus mit Braunstein und Schwefelsäure in Freiheit: a) $2KJ + 2SO_2.O_2Cu + 2SO_2.O_2Fe = (SO_2.O_2)_4Fe_2K_2 + Cu_2J_2$; b) $Cu_2J_2 + 2MnO_2 + 4SO_2(OH)_2 = 2SO_2.O_2Cu + 2SO_2.O_2Mn + 4H_2O + 2J$, oder: $Cu_2J_2 + 3MnO_2 = 2CuO + Mn_3O_4 + 2J$. — [Auch die Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure durch Untersalpetersäure (NO_2) ist zur Abscheidung und gleichzeitigen Trennung von Brom benutzt worden: $2HJ + NO_2 = 2J + NO + H_2O$.] 4) Die Alkalijodide werden in der Jodlauge durch Einleiten von Chlor, durch Kaliumpermanganat, oder Kaliumchlorat in Jodate verwandelt, dann fällt man die Jodsäure als Baryumjodat und setzt dieses mit Bikaliumsulfat in Kaliumjodat um. Das letztere wird zur Erzeugung von Kaliumjodid geglüht und durch Umkrystallisation gereinigt. — In neuester Zeit hat man vorgeschlagen, das Jodat dadurch in Jodid zu verwandeln, dass man die Lösung des ersteren mit Eisenfeile oder Zinkstaub schüttelt. Die Reduction soll leicht von statten gehen.

Darstellung von Kaliumjodid.

Die grösste Menge Jod wird als Kaliumjodid (in der Photographie und Medicin) verwandt.

Man erhält dies Salz durch Einfügen von Jod in möglichst reine Kalilauge (weil Kaliumjodid seiner grossen Löslichkeit wegen schlecht zu reinigen ist); das Product muss zur Reduction von nebenbei entstandenem Kaliumjodat mit Kohlenpulver, Kienruss oder mit (durch Säuren ausgezogener) Holzkohle zur Trockne gebracht und schwach geglüht werden. $JO_3K + 3C = JK + 3CO$. Ohne Kohlenzusatz spritzt die Masse umher.

Oder (selten) man bildet durch Behandlung von Jod mit Eisen und Wasser Eisenjodürjodid, welches mit Monokaliumcarbonat umgesetzt wird ($FeJ_2, Fe_2J_6 + 8CO.OK.OH = 8KJ + FeO, Fe_2O_3 + 8CO_2 + 4H_2O$). Die Lösung wird eingedampft und krystallisiren gelassen. — Am rationellsten, nämlich mit Nebengewinnung von Baryumsulfat (Blanc fixe), zersetzt man das durch Reduction mit Kohle aus Baryumsulfat (gemahlenem Schwerspath) dargestellte Baryumsulfid durch Jod und fällt die gewonnene Baryumjodidlauge mit Bikaliumsulfatlösung: $BaJ_2 + SO_2(OK)_2 = 2KJ + SO_2.O_2Ba$.

11) Verarbeitung von Salzpflanzen auf Soda.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Barilla oder Alicantesoda (Spanien) mit 25—30 Proc. Binatriumcarbonat. 2) Salicor (Mittelmeer, Narbonne) mit 14—15 Proc. Binatriumcarbonat. 3) Blanquette (Mittelmeer) mit 3—8 Proc. Binatriumcarbonat. 4) Araxessoda (Armenien) u. A.

Rohstoff. Rohe Soda oder Sodaasche, eine harte, graubraune, schlackenartige Masse, die Asche von Salzpflanzen, mit 3—30 Proc. Binatriumcarbonat.

Besondere Pflanzen, namentlich Arten von Salsola, Salicornia, Atriplex, Fucus u. A., welche am und im Meere oder auf mit Salzlösung getränktem Boden (Salzsteppen) wachsen, sammeln das Natrium, an Schwefelsäure und namentlich an organische Säuren gebunden, in sich an, wie die Landpflanzen das Kalium. Sie wurden früher behufs der Sodagewinnung angebaut. In Spanien (Alicante, Malaga, Cartagena, Canarische Inseln) wird aus Salsolaasche (bester Rohstoff) die Barilla oder Alicantesoda, am Mittelmeer (Narbonne) aus Salicornia annua Salicor, aus Salicornia-, Salsola-, Statice- und Atriplexarten am Mittelmeere die Blanquette dargestellt. Ihr entspricht die in Armenien gewonnene Araxessoda. Man trocknet die Pflanzen am Strande und verascht sie in Gruben. Dabei sintert oder schmilzt die Asche zu einer 3—30 Proc. Binatriumcarbonat enthal-

tenden, steinharten Masse (rohe Soda oder Sodaasche). Früher wurde auch die wenig Ausbeute liefernde Asche der im Meere gewachsenen Fucusarten, Kelp (s. S. 369), aus der man ja noch jetzt Soda in kleiner Menge als Nebenproduct gewinnt, auf diese vorzugsweise verarbeitet.

Fabrikation. Die Sodaasche wird entweder als solche in den Handel gebracht oder durch Auslaugen, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lauge vorher gereinigt.

β) Aus der festen Erdkruste.

12) Verarbeitung von Holzasche.

(Gewinnung von Pottasche.)

Diese Industrie, einst die fast ausschliessliche Quelle aller Pottasche, ist gegenwärtig durch gewinnbringendere Verfahren: Gewinnung aus Schlempekohle, Schafwollschweiss, namentlich aber aus Kaliumchlorid (nach Le Blanc's Verfahren) auf mehr als die Hälfte der früheren Production eingeschränkt. Die Ausfuhr aus Russland und Amerika, den Stammsitzen dieses Betriebes, ist in den letzten Jahren um die Hälfte bis zwei Drittel gesunken.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Rohe Pottasche. Je nach ihrer Herkunft heisst sie: siebenbürgische, ungarische, galizische, illyrische, toscanische, russische, amerikanische (s. Allg. Th. d. Abschn.).

Die russische Pottasche kommt entweder a) als kasansche ächte Holzasche in weissgrauen oder schmutzig bläulichen Brocken mit 60 Proc. Kaliumcarbonat (zu 570 M. für die Tonne) oder b) als Sonnenblumenasche (aus Stengeln der ihres Samenöls wegen in grossem Maassstabe gebauten Sonnenblumen) in gleicher Gestalt wie die vorige, aber nur mit 50 Proc. Alkalicarbonat (darunter viel Natron) zu 50 M. für die Tonne in den Handel. — Die amerikanische Pottasche enthält in der Regel (4–50 Proc.) Aetzkali; sie wird entweder als „Perlasche" (die reinste Rohpottasche, eigentlich raffinirte Pottasche) zu 1020 M. oder als „Steinasche" mit 74 Proc. Kaliumcarbonat (natronhaltig) zu 740 M. für die Tonne in der Aetznatron ähnlichen Form (durch Eisenoxyd roth gefärbt) eingeführt.

Nebenproducte. 1) Laugenrückstand (Seifensiederasche), aus Calciumcarbonat und -phosphat (11 Proc.), Sand, Thon und wenig Alkali bestehend. Er wird in der Glasfabrikation, bei der Darstellung von Plantagensalpeter und zum Düngen verwandt. 2) (Mitunter) Kaliumsulfat, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Statistik. In Russland lieferten 1867 188 Pottaschefabriken mit 1184 Arbeitern für 8 Mill. M. Pottasche. Davon ging die Hälfte ins Ausland. — In Ungarn wurden 1873 von 28 Pottaschefabriken 160–170 T. (zu 80–90000 M.) fabricirt.

Rohstoff. Holzasche, bestehend aus Kaliumcarbonat (vor-

herrschend), Chloriden, Bromiden, Jodiden und Fluoriden, Carbonaten, Phosphaten, Sulfaten und Silicaten von Kalium, Natrium (Lithium, Rubidium), Calcium, Magnesium, Eisen (Mangan). [Buchenholzasche enthält: 15,40 Proc. Kaliumcarbonat, 2,27 Proc. Kaliumsulfat, 3,40 Proc. Natriumcarbonat, 0,20 Proc. Natriumchlorid, 78,73 Proc. unlösliche Bestandtheile.] Sie wird entweder durch Verbrennen ganzer Bäume (Amerika, Russland, Siebenbürgen, Illyrien, Ungarn u. s. w.). als Waldasche oder aus den Feuerungsanlagen von Holzheizungen als Brennasche gewonnen. Die letztere ist häufig mit Asche von Torf, Braun-, Steinkohlen oder mit schon ausgelaugter Asche (Seifensiederasche) verfälscht. — Der Kaliumgehalt der Pflanzen ist je nach der Art derselben, nach Klima, Boden, Jahreszeit, Alter ein sehr verschiedener, auch enthalten die verschiedenen Theile einer Pflanze ungleiche Mengen von Kaliumsalzen:

Fichtenholz liefert 0,045 Proc. Pottasche, Pappelholz 0,075 Proc., Buchenholz 0,145 Proc., Eichenholz 0,153 Proc., Weidenholz 0,285 Proc., Ulmenholz 0,390 Proc., Weizenstroh 0,390 Proc., Disteln 0,500 Proc., Weinreben 0,550 Proc., Gerstenstroh 0,580 Proc., Farnkraut 0,626 Proc., Binsen 0,722 Proc., Maisstengel 1,750 Proc., Sonnenblumenstengel 2,000 Proc., Wucherblumen 2,500 Proc., Brennnesseln 2,503 Proc., Wickenkraut 2,750 Proc., Wermuthkraut 7,300 Proc., Erdrauchkraut 7,900 Proc. — Buche, Ulme, Ahorn, Lärche und Birke sind die ausgiebigsten Bäume. Getreidestroh ist des hohen Kieselsäuregehaltes (60 Proc. und mehr) wegen ungeeignet. Die Ausbeute an Pottasche und Natriumcarbonat aus Buchen, welche auf Kalk-, auf Gyps-, auf Sandsteinboden gewachsen waren, verhielt sich wie 17,7 : 14,6 : 7,9. Am kaliumreichsten ist die Rinde der Bäume, daran am ärmsten der Stamm, reicher als dieser sind die Zweige, noch reicher die saftigen Blätter. — Ein Arbeiter kann täglich 50 Kg. Asche liefern.

Gewinnung. Uebersicht. Die Asche wird ausgelaugt. Um sie fester in das Laugegefäss einstampfen zu können und gleichmässiger vom Wasser durchdringen zu lassen, feuchtet man sie vorher an (benetzt sie). Die gewonnene Lauge wird zu einer, von organischen Stoffen dunkelbraun gefärbten Masse: rohe Pottasche, Fluss, Salz, welche noch 10—20 Proc. Wasser enthält, eingetrocknet. Dampft man nicht gleich zur Trockne, sondern lässt die concentrirte Lösung erkalten, so scheiden sich Kaliumsulfat und Kaliumchlorid ab, wodurch gleich eine Reinigung der Pottasche erzielt wird. Zur Zerstörung der organischen Bestandtheile der rohen Pottasche und zur Entfernung des Wassers er-

hitzt man sie im Flammofen bis zum Weisswerden. Damit sie nicht zerfliesse, wird sie nach dem Erkalten möglichst rasch verpackt.

Ausführung. Das Benetzen der Asche geschieht auf einer Steinflur oder in Kästen (Netzkästen), das Auslaugen in hölzernen Fässern von der Gestalt umgekehrter, abgestumpfter Kegel (Aescher) oder viereckigen Kästen mit eingelegtem Siebdoppelboden, der, um die Asche zurückzuhalten, mit Stroh bedeckt ist. Drei oder mehr Laugekästen sind behufs systematischen Betriebes miteinander verbunden. — In Amerika vermischt man die Asche vor dem Auslaugen mit gebranntem Kalk oder Kalkhydrat, um dadurch eine kaliumhydroxydhaltige Pottasche (Steinasche) zu erzielen: $CO(OK)_2 + Ca(OH)_2 = CO.O_2Ca + 2KOH$. — Das Versieden der Lauge geschieht in flachen, eisernen Pfannen mit unterschlägiger Feuerung (vortheilhafter würde oberschlägige sein). Es wird so lange Lauge nachfliessen gelassen, bis eine aus der Pfanne genommene Probe krystallinisch erstarrt. Hierauf lässt man unter Mässigung der Wärmezufuhr die Masse entweder freiwillig zur Trockene kommen, sie enthält dann etwa 6 Proc. Wasser und muss mit Hammer und Meissel aus der Pfanne losgeschlagen werden (ausgeschlagene Pottasche), oder man rührt, wenn der erwähnte Punkt eingetreten ist, zur Trockene, wodurch ein Festbacken an den Pfannenwandungen vermieden, aber auch ein Salz mit 12 Proc. Wasser erhalten wird (ausgerührte Pottasche). Die Calcination wurde früher in Töpfen (daher der Name „Pottasche"), sie wird jetzt allgemein auf der Sohle eines Flammofens vorgenommen. Die Temperatur muss dabei unter fortwährendem Rühren vorsichtig geleitet werden und darf sich nicht bis zum Schmelzen der Masse erheben, weil die letztere sonst organische Stoffe umschliessen und deren Verbrennung verhindern würde. Anfangs entweicht das Wasser, dann verkohlen die organischen Stoffe, die Masse wird schwarz. Zuletzt, nachdem aller Kohlenstoff verbrannt ist, erscheint sie weiss. [Die Entstehung einer bläulichen, von Kaliummanganat herrührenden Färbung zeigt das Ende des Processes an, da das Salz erst nach Entfernung allen Kohlenstoffs sich bilden kann.] Das Kühlen der aus dem Ofen gezogenen Masse geschieht auf einem vor dem Ofen befindlichen gepflasterten Platze (Kühlheerde). — Die Perlasche wird in Amerika durch Auflösen der Pottasche, Wiedereintrockenen und Calciniren der geklärten Lösung (also durch einen Raffinationsprocess) gewonnen.

Chemische Aufsicht. 1) **Rohstoff.** Die Güte der Asche wird in den Fabriken gewöhnlich durch den Geschmack, genauer durch das mit dem Aräometer ermittelte specifische Gewicht einer zu diesem Zweck hergestellten Probelauge bestimmt. 2) **Product** s. Allgem. Th. d. Abschn.

13) Verarbeitung von Rübenmelasse bezhgsw. Schlempekohle.

(Gewinnung von Pottasche.)

Am ausgedehntesten im nördlichen Frankreich, Belgien, Deutschland und Oestreich betrieben.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: (durch Eisenoxyd gefärbte) rohe Pottasche (rothes Salz) mit 82 bis 84 Proc. Kaliumcarbonat, 7 Proc. Natriumcarbonat, 3 Proc. Kaliumchlorid, 4 Proc. Kaliumsulfat, 2 Proc. Wasser- und unlöslichen Stoffe; mitunter auch raffinirte Pottasche mit bis zu 90 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 4 Proc. Natriumsalzen. Die Melassenpottasche ist wegen ihres wechselnden Natriumgehaltes die am wenigsten allgemein verwendbare. — **Nebenproducte:** 1) Kaliumsulfat (s. S. 312), 2) Kaliumchlorid, seines Kaliumsulfatgehaltes (10—12 Proc.) wegen sehr geeignet zur Pottaschefabrikation nach Le Blanc (s. d.), 3) Natriumcarbonat (S. 312), s. Allgem. Th. d. Abschn., 4) Laugenrückstand (als Düngmittel verwandt).

Statistik. Gesammtproduction: 12000 T. Pottasche von durchschnittlich 84 Proc. Kaliumcarbonat. Davon liefert das nördliche Frankreich 64 Proc., Deutschland (Provinz Sachsen, Pommern, Brandenburg, Rheinprovinz) 24 Proc., Oestreich (Mähren) 8 Proc., Belgien 4 Proc. (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. Schlempekohle oder Salin, eine schwarze, poröse Masse mit einem Gehalt von 30—35 Proc. Kaliumcarbonat, 18—20 Proc. Natriumcarbonat, 18—22 Proc. Kaliumchlorid, 6—8 Proc. Kaliumsulfat, 15—28 Proc. unlöslichen Stoffen.

Mitunter wird die Schlempe (der Rohstoff zur Bereitung der Schlempekohle, s. u.) als solche zum Düngen verwandt. Dies ist jedoch in der Regel ein unöconomisches Verfahren, weil man mit billigeren Kaliumsalzen, als jene enthält, denselben Zweck erreichen kann. Zuweilen geht auch die Schlempekohle direct in Salpeterfabriken zur Umsetzung des Natriumnitrates in Kaliumsalpeter. — Die Schlempekohle erhält man als Nebenproduct bei der Gewinnung von Alkohol aus Melasse (s. d.). Die Melasse mit 47—50 Proc. Zucker, 31—35 Proc. anorganischen Salzen und organischen Stoffen (10—12 Proc. Asche) wird auf 8—11° B. verdünnt, zur Neutralisation von Alkali und zur Ueberführung von gährungsunfähigem in gährungsfähigen Zucker mit 0,5—1,5 Proc. Salzsäure versetzt. [Man verwendet keine Schwefelsäure, die sich sonst wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze empfehlen würde, um die Bildung von leichtlöslichem Alkalisulfid (durch reducirende Einwirkung des Kohlenstoffes auf das Sulfat entstehend) zu vermeiden.] Die Melasse

wird darauf durch Hefe in Gährung versetzt und nach Vollendung derselben der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende Schlempe (Vinasse) (41° B.) neutralisirt man mit Kalk, bringt sie auf der Sohle eines Flammofens zur Trockne und calcinirt sie. Dabei entzündet sich die Masse in Folge des über sie hinziehenden Luftstromes und des in ihr enthaltenen Salpeters.. Man muss ein Schmelzen vermeiden, um der Reduction von Sulfat zu Sulfid und der Bildung einer zu compacten und daher schwierig auslaugbaren Masse vorzubeugen.

Fabrikation. Die Schlempekohle wird ausgelaugt, die Lauge eingedampft und dabei das sich ausscheidende Kaliumsulfat (dies erscheint zuerst) und Natriumcarbonat (welches sich später ausscheidet) ausgesoggt. Beim darauf folgenden Erkaltenlassen der Lösung krystallisirt Kaliumchlorid (mit 10—12 Proc. Kaliumsulfat). Man dampft die davon abgezogene Lösung weiter ein. Dabei scheidet sich Natriumcarbonat ab, beim Erkalten krystallisirt aus der davon getrennten Lösung ein Salzgemisch von vorwiegend Kalium- und Natriumcarbonat (mit geringer Menge von Kaliumsulfat und -chlorid). Die letzte Mutterlauge liefert beim Eintrocknen und Calciniren die rohe Pottasche, das „rothe Salz". Bringt man dieselbe nicht gleich zur Trockene, sondern dampft langsam und vorsichtig ein, schöpft das dabei niederfallende Natriumcarbonat aus, lässt dann zur Abscheidung von noch gelösten, aber erst bei niedriger Temperatur krystallisirenden Salzen erkalten und dampft erst die von den dabei abgeschiedenen Salzen (Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat) abgezogene Lauge zur Trockene, so gewinnt man ein statt 82—84 Proc. bis zu 90 Proc Kaliumcarbonat enthaltendes Product (s. oben). Das (zuerst) ausgeschiedene Kaliumsulfat, sowie das auskrystallisirte Kaliumchlorid sind, nachdem sie mit kaltem Wasser gewaschen (gedeckt) worden, hinlänglich rein. Die Soda wird durch Waschen mit einer heissen, reinen Sodalösung vom anhaftenden Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat getrennt und dadurch auf einen Gehalt von 95 Proc. Natriumcarbonat gebracht. Das Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat setzt man den von einer neuen Schlempekohleauslaugung kommenden Rohlaugen wieder zu, so dass es von neuem den Trennungsprocess durchläuft. — Ausbeute: 1 Hectare Rübenland producirt 4000 T. Rüben, welche 2350 Kg. Zucker, 1177 Kg. Melasse, 128 Kg. rohe Pottasche liefern (s. umst. Tab.)

Chemische Aufsicht (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Vorarbeitung der Schlempekohle.

Schlempekohle

methodisch mit heissem Wasser ausgelaugt

Lauge von 27° B ×

mit überhitztem Wasserdampf auf 30° bis 35° B. eingedampft

- dabei krystallisirt: Kaliumsulfat (80 procentig)
  - gedeckt → **Kaliumsulfat**
- Mutterlauge davon
  - auf 42° B. eingedampft:
    - dabei krystallisirt
      - zuerst → **Kaliumsulfat**
      - darauf → **Natriumcarbonat**
    - Beim Erkalten
      - krystallisirt: rohes Kalium-chlorid
        - gedeckt → **Kalium-chlorid**
      - Mutterlauge davon
        - auf 48° bis 50° B. eingedampft
          - dabei krystallisirt: → **Natrium-carbonat**
          - beim Erkalten
            - krystallisirt: Binatrium-carbonat und Bikalium-carbonat [geht nach ×]
            - die Mutterlauge davon wird
              - eingetrocknet und calcinirt → **rothes Salz**
              - oder langsam abgedampft
                - dabei scheidet sich aus → **Natrium-carbonat**
                - Beim Erkalten
                  - krystallisirt: Binatrium-carbonat und Bikalium-carbonat [geht nach ×]
                  - die Mutterlauge davon: wird eingetrocknet → **reine Pottasche**

14) Verarbeitung von Wollschweiss.

(Gewinnung von Pottasche.)

Ist nur in Gegenden intensiver Wollzucht möglich (Frankreich, England, Deutschland, Oestreich).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: [1) Gereinigte Wolle], 2) Pottasche mit durchschnittlich 73 Proc. Kaliumcarbonat, 4 Proc. Natriumcarbonat, 6 Proc. Kaliumchlorid, 6 Proc. Kaliumsulfat, 10 Proc. Wasser und unlöslichen Stoffen. **Nebenproducte:** 1) Kaliumchlorid (S. 311), 2) Kaliumsulfat (S. 312). [3) Namentlich früher: Leuchtgas und Ammoniak.] Noch heute wird mitunter Fettsäure, welche man als Schmiermittel verwendet oder welche in die Stearinfabrikation geht, gewonnen. — **Statistik.** In Rheims, Elberfeld, Fourmies werden jährlich 27000 T. Wolle (von 6750000 Schafen) verwaschen. Daraus lassen sich 1168 T. Pottasche im Werthe von 1500000 M. gewinnen. In Belgien existiren zwei Fabriken (Lüttich und bei Verviers), ausserdem giebt es solche in Antwerpen, Brügge, Hannover u. a. O. England hätte aus den 1863 aus Australien und vom Cap eingeführten 63000 T. Wolle 7000 T. Pottasche (zu 4800000 M.) gewinnen können.

Rohstoff. Ungewaschene Schafwolle (Fliesse).

Der in der Wolle angesammelte, von den Schafen ausgeschiedene Schweiss (suint) besteht 1) aus einer in Wasser (namentlich warmen) löslichen Kaliumseife (ölsaures, stearin- und palmitinsaures Kalium), 2) aus in Wasser nicht aber in alkalischen Flüssigkeiten löslichen Fettkörpern: nach Schulze Benzoesäure-Cholesterinäther. [Man erklärt die Entstehung der Kaliseife aus der Einwirkung des von den Schweissdrüsen der Schafe ausgeschwitzten Kaliumcarbonates auf das in der Wolle enthaltene Fett.] Der Natriumgehalt des Schweisses schwankt nach der Art des Futters. Auf 100 Theile von einem Schafe gelieferten Kaliums kamen an der Meeresküste 13,1 Th. Natrium, weiter im Lande 3,3 Th., im Innern 3,6 Th. — 100 Theile Wolle enthalten durchschnittlich 15 Theile Schweiss, aus denen 5 Th. Pottasche gewonnen werden. Feine Wolle ist reicher als grobe. — Havrez hat vorgeschlagen, wegen des Cyangehaltes des Wollschweisses diesen statt auf Pottasche auf Blutlaugensalz zu verarbeiten.

Fabrikation. Früher wurde die Wolle nur mit heissem Wasser methodisch ausgelaugt, die Lauge von 1,01 spec. Gewicht eingetrocknet und der kohlige Rückstand in Gasretorten der trockenen Destillation unterworfen. Man gewann als Nebenproduct (dem Erzeugnisse der trockenen Destilla-

tion von Steinkohle ähnlich) Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas) und Ammoniak. Der Retortenrückstand wurde, wie die Schlempekohle (s. d.), durch Auslaugen und fractionirte Krystallisation in seine Bestandtheile: Pottasche, Kaliumsulfat und -chlorid zerlegt. — Jetzt wird, um gleichzeitig die Fettkörper (welche nachher als Heizstoff nützen) zu gewinnen, die Wolle in der Regel zuerst mit alkalischen Flüssigkeiten: Pottasche, Soda, Seifenwasser, gefaultem Urin (welche jene lösen), dann mit Wasser gewaschen. Die so gewonnene Lauge dampft man ein, calcinirt sie darauf und reinigt sie häufig durch nochmaliges Auflösen, Absetzenlassen und Wiedereindampfen.

Das Waschen der Wolle geschieht methodisch in aus mehreren Abtheilungen bestehenden Apparaten (Leviathans). Bevor sie in eine neue Abtheilung gelangt, wird sie durch ein Walzenpaar ausgerungen, mitunter noch durch besondere Maschinen gespült. Das Eindampfen und Calciniren der Lauge geschieht in den belgischen Fabriken nach Mittheilungen von Landolt und Stahlschmidt*) in folgender Weise: Die gemauerte Verdampfpfanne des Flammofens ist durch eine, dieselbe etwa in der Mitte der Quere nach durchziehende, bis 10 Ctm. unter dem Flüssigkeitsspiegel hinabreichende Scheidewand in zwei Theile getheilt. Ein Exhaustor, an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende des Ofens angebracht, saugt die Verbrennungsgase unter der Scheidewand, also durch die Flüssigkeit hindurch, und bewirkt hierdurch eine erhebliche Ersparniss an Brennmaterial. Nachdem die Lauge in diesem Ofen bis zur Syrupdicke eingedampft ist, wird sie in einem daneben liegenden zweiten Ofen hinübergelassen und calcinirt. Die am Schluss dieser Operation entwickelten, brennbaren Gase entzünden sich und werden von diesem Moment an, nachdem man die Verbindung des zweiten Ofens mit dem Schornstein unterbrochen hat, in den ersten Ofen hinüber geleitet und dienen hier zur Unterstützung der Verdampfung. Nach beendeter Verbrennung wird die glühende Masse in einen gemauerten Behälter gezogen, in welchem sie drei Wochen verbleibt und während dieser Zeit ausglimmt. Die erhaltene rohe Pottasche wird zum Theil zur Wäsche mit verwendet, zum Theil an die Raffinerien abgegeben.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Theil d. Abschn.

Darstellung von gereinigter (raffinirter) Pottasche.

[In England ausgedehnt betrieben.]

Erzeugnisse und Verwendung. Gereinigte oder raffinirte Pottasche. Dieselbe kommt in Gestalt kleiner Würfel in den

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Handel, enthält bis zu 90 Proc. Kaliumcarbonat, 0—10 Proc. Natriumcarbonat, 1—8 Proc. Kaliumsulfat, 0—4 Proc. Kaliumchlorid und besitzt chemisch rein ungefähr die Zusammensetzung: $2CO(OK)_2$, $3^1/_2 H_2O$. — Sie wird zur Fabrikation von Flintglas (England), im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Pharmacie verwandt.

Rohstoff. Rohe Pottasche, am liebsten die bereits einmal raffinirte „Perlasche".

Fabrikation. Die möglichst reine, rohe Pottasche wird mit einer, zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser behandelt. Dabei bleibt ein grosser Theil der fremden, schwerer löslichen Salze zurück. Ein weiterer scheidet sich beim Eindampfen der Pottaschelösung (s. o.) aus. Die letztere wird zuletzt zur Trockne gebracht. Man wiederholt das Reinigungsverfahren bis zum Ganzweisswerden der Pottasche. [Mitunter wird die Pottasche zur Verwandelung des in ihr enthaltenen Kaliumhydroxyds und Kaliumsulfids in Carbonat vor dem Lösen und Wiedereintrocknen mit Sägespänen im Flammofen geglüht (Lancashire). Im Kleinen stellt man chemisch reine Pottasche durch Glühen von organischen Kalisalzen, besonders von Weinstein für sich oder mit Salpeter, oder durch Erhitzen von Monokaliumcarbonat dar.]

B. Chemische Umsetzungen zwischen den Rohstoffen.

a) Darstellung der Carbonate aus den Chloriden.

α) Darstellung der Carbonate nach Le Blanc.

Uebersicht (S. umstehende Tabelle).

1) Verarbeitung von Kochsalz und Schwefelsäure bezhgsw. Schwefligsäureanhydrid auf Natriumsulfat und Salzsäure.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Glaubersalz, Sulfat, Binatriumsulfat, $SO_2(ONa)_2$. 2) Salzsäure, HCl. S. Allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoffe. 1) Kochsalz (Steinsalz ist geeigneter als Soggesalz). 2) Schwefelsäure von 52—54° B., an Stelle dieser neuerdings Schwefligsäureanhydrid.

Uebersicht des Le Blanc-Processes.

(1)

Alkalichlorid + Schwefelsäure

Salzsäure + Sulfat

(2)

Salzsäure + Sauerstoff [aus Braunstein, (Luft oder anderen Oxydationsmitteln)]

Chlor

Chlor + Calciumhydroxyd → Chlorkalk

[Chlor + Kaliumhydroxyd] → Kaliumchlorat

(3)

Sulfat + Calciumcarbonat + Kohle

Carbonat + [Hydroxyd + Calciumpolysulfid]

(Soda, Pottasche) (Aetznatron, Aetzkali)

(4)

[Carbonat + Kohlensäure-anhydrid → Bicarbonat]

(5)

Calciumpolysulfid + atmosphärischer Sauerstoff + Salzsäure

Schwefel bezhgw. Hyposulfite

Die Darstellung von Soda und von Pottasche bei (3) (oben) verläuft (s. u.) fast gleichartig. [Bei der Darstellung von Pottasche wird als weiteres Nebenproduct noch Blutlaugensalz gewonnen.] Die Ausdehnung der Pottascheindustrie (nach Le Blanc) ist gegenwärtig noch weit kleiner als die von Soda.

Meist ist mit dieser Gruppe von Industrien (Le Blanc-Process) noch die Fabrikation von der zur Sulfatbildung erforderlichen Schwefelsäure verbunden.

Fabrikation. *Aelteres Verfahren* [*mittelst Schwefelsäure*] (noch in grösstem Umfange ausgeführt). **Uebersicht.** Man lässt bei hoher Temperatur Schwefelsäure von 52—54° B. (Kammersäure) auf Natriumchlorid (Kochsalz) einwirken. Dabei bildet sich zuerst (I. Wandlung) Mononatriumsulfat (saures schwefelsaures Natrium) und Salzsäure: $NaCl + SO_2(OH)_2 = SO_2.ONa.OH + HCl$, dann bei gesteigerter Temperatur (II. Wandlung) Binatriumsulfat und Salzsäure: $NaCl + SO_2.ONa.OH = SO_2(ONa)_2 + HCl$. — Das Salzsäuregas wird durch Wasser, welches man feinvertheilt mit ihm in Berührung bringt, verschluckt. Ausbeute: Eine Beschickung (von 600 Kg. Salz und 648 Kg. Schwefelsäure von 52—54° B.) liefert etwa 102—114 Proc. Sulfat, 90—115 Proc. Salzsäure von 21—22° B. [Man nimmt absichtlich eine zur Umsetzung nicht ganz ausreichende Menge Schwefelsäure, um die Bildung von Mononatriumsulfat zu vermeiden.]

Ausführung. Früher wurde die Bildung des Sulfates in Röhren, ähnlich den Retorten zur Steinkohlengaserzeugung, vorgenommen. Jetzt vollzieht man jede der beiden Wandlungen in einem besonderen Gefässe und zwar entweder (nur noch selten) die erste in einer von der abziehenden Feuerung geheizten Muffel, die zweite auf der Sohle eines Flammofens, auf welche der in der Muffel nicht mehr veränderte Stoff geschafft wird, oder (häufiger): die erste in grossen, flachen, vom Feuer umspielten, gusseisernen Pfannen (Schalen von 2,74 M. Durchmesser und 0,52 M. Tiefe), welche etwa 50 T. fassen und von ähnlichen, etwas kleineren (0,3 M. tiefen) Schalen, welche Oeffnungen zum Füllen und Entleeren besitzen, bedeckt sind; die zweite in grossen, aus dünnen Backsteinen aufgeführten Muffeln (9,14 M. lang, 2,74 M. breit). Die Muffeln werden mit directer Feuerung, die Pfannen mit der von dieser abziehenden geheizt. — Die erste Gattung (Flammöfen) gestattet die Production von mehr und hochgrädigerer Waare, und beansprucht weniger Reparaturen, die zweite (Muffelöfen) erlaubt eine vollständigere Verdichtung der Salzsäure [die aus dem Flammofen tretenden Gase enthalten noch 20—40 Proc. Salzsäure], billigere Anlage der dazu erforderlichen Apparate, die Herstellung einer concentrirteren Säure und die Anwendung von Steinkohle zur Feuerung. Gasheizung hat sich bislang nicht bewährt. — Der Process dauert in England 1 bis 1½, in Deutschland 2—4 Stunden. Die Umsetzung wird in den Pfannen in Wirklichkeit weitergeführt als bis zur Bildung von Mononatriumsulfat, es entwickeln sich hier schon 70 Proc. aller Salzsäure. Man schafft die Masse, sobald sie steif wird, nach der Muffel hinüber und arbeitet sie hier um. Die möglichst vollständige Verdichtung und Absorption des Salzsäuregases ist nicht nur aus öconomischen, sondern auch aus Gesundheitsrücksichten für die Umgebung erforderlich. [In England, wo 1862 noch 800000 Cbm.

Salzsäure in die Luft gingen, bestimmt seit 1863 das Gesetz (alcali act), dass höchstens 5 Proc. der von einer Fabrik entwickelten Menge entweichen dürfen und seit 1874, dass 1 Cbm. der austretenden Gase nicht mehr als 0,454 Gr. Säure enthalten darf. Dadurch ist der Uebelstand aber noch nicht beseitigt; die absolute Menge der in die Luft entweichenden Gase ist noch nicht in Betracht gezogen. Grosse, oder zahlreiche dicht zusammengebaute kleinere Fabriken beeinträchtigen, auch wenn sie obigen Anforderungen genügen, die Umgebung weit mehr als zerstreuter gelegene, welche dem Gesetze nicht gehorchen.] Zur vollständigen Absorption des Salzsäuregases ist erforderlich 1) eine möglichst starke Abkühlung der Dämpfe, womöglich Verdichtung des dieselben begleitenden Wasserdampfes, bevor sie zur Absorption gelangen; 2) eine möglichst grosse Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser. Zur Abkühlung benutzt man in der Regel die Luft, da diese bei hinreichend grosser Oberfläche genügt und billiger ist als die übrigens auch (z. B. in England) angewandte Wasserkühlung. Man lässt die Gase aus den Sulfatöfen in geneigte oder U-förmige Röhren aus Steingut, neuerdings in England in solche aus Glas, da diese besser kühlen und weniger leicht springen, treten. Die Kühlröhren führen die Gase in Tröge aus Sandstein (selten noch in grosse Woulf'sche Flaschen), in denen concentrirte, aber durch einen Theil der bei der Zersetzung angewendeten Schwefelsäure verunreinigte Salzsäure gewonnen wird. Der Sandstein wird, um ihn dicht zu machen, mit Steinkohlentheer getränkt. Die systematische Verdichtung und Absorption des in diesem Apparate nicht verdichteten Gases geschah früher ausschliesslich, jetzt fast gar nicht mehr in grossen Woulf'schen Flaschen (Bombonnes); man verwendet gegenwärtig mit Koks oder Ziegel (nicht zu locker und nicht zu dicht) gefüllte Regenthürme. Häufig sind dieselben in zwei Hälften getheilt, in welchen das Gas nach einander emporsteigt, während ihm durch ein Segner'sches Rad oder durch einen Schaukelapparat Wasser in sehr ausgebreiteter und dünner Schicht entgegenfliesst. Die zweite Hälfte des Thurmes liefert eine Säure von nur 1° B. Alle hier nicht verschluckten Dämpfe und Gase gehen in die Esse. Die aus der ersten Hälfte gewonnene Säure gelangt zur Anreicherung in die oben erwähnten Steintröge. Bei einer Wochenproduction von 8000 Kg. wasserfreien Glaubersalzes giebt man dem ersten oder einfachen Thurme eine Höhe von 15 M., eine lichte Weite von 2,3 M. im Quadrat. Die Weite des zweiten ist etwas geringer. Sehr zweckmässig werden (z. B. von der Rhenania in Stolberg) die ersten Absorptionsgefässe, in denen concentrirte Säure gewonnen wird, mit dem Koksthurme in der Weise verknüpft und die Säuregewinnung dadurch zu einer ununterbrochenen gemacht, dass die dünne, in letzterem niedersickernde Säure unmittelbar in die Bombonnes, welche in grosser Zahl miteinander in Verbindung stehen, tritt und so mit an Salzsäure immer reicheren Gasen, welche aus den Sulfatöfen, nachdem sie gekühlt worden, zunächst in die Bombonnes gelangen, in Berührung kommt. — In neuester Zeit versucht man erfolgreich die Absorption dadurch zu erleichtern, dass man das Wasser in einem feinen, dunstförmigen Strahl dem Salzsäuregas entgegenführt.

b) *Neueres Verfahren (Hargreaves und Robinson).* [In England arbeiten bereits 8 Fabriken nach demselben]. **Uebersicht.** Das Kochsalz wird statt mit Schwefelsäure mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Luft und Wasserdampf bei Rothgluth behandelt: $2NaCl + SO_2 + H_2O + O = SO_2(ONa)_2 + 2HCl$.

Das Verfahren beansprucht weniger geschickte Arbeiter als der gewöhnliche Sulfatbetrieb und belästigt die Nachbarschaft nicht so sehr durch Gase und Dämpfe. [Die zu entrichtende Patentgebühr entspricht den Kosten für soviel Salpeter, als erforderlich wäre das Schwefligsäureanhydrid erst in Schwefelsäure überzuführen.] **Ausführung.** Das Kochsalz wird mit Wasser zu Stückchen von 38 Mm. geformt und getrocknet. Durch Zusatz von etwas Glaubersalz zu dem Wasser werden die Stücke härter und dadurch geeigneter, durch Zusatz von etwa 1 Proc. Kupfer-, Zink-, Mangan- oder Chromsalzen wird die nachherige Zersetzung erleichtert. — Man schüttet die Kochsalzstückchen in cylindrischen Kammern aus feuerfesten Steinen auf ein eisernes Gitter, welches sich nahe dem Boden befindet, auf und behandelt sie mit einem Gemisch von 2 Raumtheilen Wasserdampf, 2 Raumtheilen Schwefligsäureanhydrid und so viel Luft, dass der darin enthaltene Sauerstoff einem Raumtheile entspricht. Das Gasgemenge tritt unten unter dem Gitter ein, die Temperatur steigert sich durch die Reactionswärme so, dass das Salzsäuregas wärmer als beim gewöhnlichen, mit Heizung betriebenen Verfahren entweicht; es wird durch Aspiratoren in Koksthürme gesogen und dort vom Wasser verschluckt. Man arbeitet systematisch und continuirlich, in der Regel mit 8 Cylindern. — Statt der Kammern soll auch ein aus feuerfesten Steinen erbauter Thurm verwandt werden, der gleichfalls dicht am Boden ein Gitter besitzt, durch welches die Gase eintreten und emporsteigen. Oben wird Kochsalz periodisch eingefüllt und unten in gleichem Maasse Sulfat herausgezogen.

Darstellung von chemisch reiner Salzsäure. Chemisch reine, namentlich von Arsen, Eisen und Schwefelsäure freie Salzsäure, wie sie z. B. zur Wiederbelebung der in der Zuckerfabrikation verwandten Knochenkohle erforderlich ist, wird bei Anwendung von reiner Schwefelsäure, welche aus arsenfreiem Schwefel oder Kiesen dargestellt war, im oben beschriebenen Verfahren gewonnen. Eine annähernd arsenfreie Säure stellt man aus arsenhaltiger im Grossen dadurch dar, dass man durch Einfügen von starker Schwefelsäure in rohe Salzsäure aus dieser reines Salzsäuregas entbindet und dieses in destillirtes Wasser führt.

Mylius*) beschreibt das von P. W. Hofmann eingeführte Ver-

*) Hofmann's Ber. über die Entwickelung der chem. Industrie.

fahren folgendermassen: Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel wird zum dritten Theile mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 Vol.-Gew. eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulf'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das Vol.-Gew. 1,566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0,32 Proc. Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von Natriumsulfat direct verwendet, oder wieder concentrirt, in welchem Falle die Kosten für die Concentration noch 0,80 M. für 100 Kg. betragen. Da 100 Kg. Schwefelsäure 40 Kg. Salzsäure von 1,181 Vol.-Gew. liefern, so kommen nach diesem Verfahren 100 Kg. reine Salzsäure 2 M. theurer zu stehen, als die rohe Säure.

Absolut reine Salzsäure wird im Grossbetriebe nicht dargestellt.

Chemische Aufsicht. Product s. Allgem. Th. d. Abschn. **Betrieb.** Auf die Menge der aus dem Fabrikschornstein entweichenden Salzsäure wird (in England) durch Beobachtung der Druckdifferenz der Gase vor und nach der Absorption geprüft. Unmittelbar vor den Absorptionsapparaten und unmittelbar vor dem Schornstein sind zur Beobachtung derselben U-förmige mit Aether gefüllte Röhrchen angebracht, welche mit den betreffenden Canälen in Verbindung stehen.

2) Fabrikation von Chlorkalk.

Erzeugnisse und Verwendung. Chlorkalk, Bleichkalk, $CaOCl_2$ wahrscheinlich $Ca.OCl.Cl$ s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoffe. 1) Salzsäure, 2) Aetzkalk und meist 3) Braunstein (Pyrolusit, Mangansuperoxyd, MnO_2).

Braunstein wird ausserdem in gleicher Weise in der Brom- und Jodgewinnung, ferner zum Entfärben des Glases, bei der Herstellung von Glasuren, in der Seifenfabrikation und der Zeugfärberei, zur Darstellung von Kaliummanganat und Ferromangan (für die Stahlfabrikation) u. A. benutzt. In Deutschland werden etwa 32800 T. Braunstein verbraucht.

Fabrikation. I. Durch Oxydation von Salzsäure wird Chlor dargestellt. II. Dieses Chlor bringt man mit Aetzkalk in Berührung.

I. **Darstellung von Chlor.** Die Oxydation der Salzsäure geschieht a) (in grösstem Umfange) durch Mangansuperoxyd beziehungsw. die aus den Rückständen einer solchen Chlorgewinnung wiederbelebten, wirkungsfähigen Mangan-

oxyde. b) (nur in sehr kleinem Umfange) auf andere Weise, namentlich durch atmosphärischen Sauerstoff.

a) *Darstellung von Chlor mit Anwendung von Braunstein*, $MnO_2 + 4HCl = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O$ *oder regenerirtem Rückstand* $Mn_2O_3 + 6HCl = 2Cl + 2MnCl_2 + 3H_2O$. Mit 1 T. Braunstein (66procentig) und 2 T. Salzsäure werden in ungefähr 30 Stunden 475 Kg. Kalk in 700 Kg. Chlorkalk (29procentig) verwandelt. Der Fabrikationsverlust beträgt 23—27 Proc.

Man nimmt die Chlorentwickelung in grossen ausgehauenen Sandsteinblöcken, die, um grössere Wiederstandsfähigkeit zu erlangen, in Theer gekocht sind, vor. Der Braunstein liegt auf einem Roste aus Sandstein oder ist in Sieben aufgehängt. Die Erwärmung geschieht durch direct eingeleiteten Dampf. Man arbeitet anfangs bei gewöhnlicher Temperatur und steigert dieselbe allmälig bis auf 90° C.

Die manganchlorürhaltigen Rückstände werden in geringem Umfange zur Darstellung eines für die Eisenfabrikation (s. d.) wichtigen Zuschlags (Manganoxydoxydul, durch Kalk gefällt), in grösserem zur Erzeugung von wieder wirksamen Mangansauerstoffverbindungen verwandt. Vielfach (in den meisten kleinen Fabriken) giebt man sie verloren.

Wiederbelebung (Regeneration) der Rückstände. Dieselbe ist hervorgerufen durch die geringe Ergiebigkeit der Braunsteingruben und dem entsprechend die Höhe der Braunsteinpreise. — Von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden hat eine allgemeine Einführung nur die von Weldon gefunden. In England werden 90 Proc. alles fabricirten Chlors mit Hülfe dieses Verfahrens dargestellt. [1875 waren 48 Apparate im Betrieb]. Ihm folgt an practischer Bedeutung das von P. W. Hofmann. Nur in einer einzigen grossen Fabrik (Tennant in Glasgow) besteht noch das Dunlop'sche Verfahren und zwar wahrscheinlich nur deshalb, weil der durch die Einführung einer neuen Methode erzielte Gewinn durch den Verlust der kostspieligen, jetzt im Gebrauch befindlichen Regenerationsapparate aufgewogen werden würde.

Beim Verfahren von Weldon wird die Manganchlorürlauge zunächst mit Kalk versetzt, wodurch Manganoxydulhydroxyd gefällt wird. Presst man durch den so erhaltenen Brei Luft, so wird das Oxydulhydroxyd zu

Manganoxyd oxydirt. Verwendet man einen Ueberschuss von Kalk, so entsteht eine Verbindung $MnCaO_3$, welche für die Chlorentwickelung gerade ebenso wirksam ist als Superoxyd, $MnCaO_3 + 6HCl = 2Cl + MnCl_2 + CaCl_2 + 3H_2O$. Durch die Gegenwart des Calciums ist allerdings ein grösserer Salzsäureverbrauch bedingt; derselbe wird aber gegenüber der Verwendung von Manganoxyd durch die grössere Ausbeute an Chlor und den leichteren Gang der Oxydation aufgewogen. [Die Anwesenheit von Mangansalzen verlangsamt erfahrungsmässig den letzteren]. Neuerdings soll es Weldon gelungen sein, bei geringerem Kalkzusatz durch Vermehrung der Luftzufuhr die Oxydation eben so weit zu treiben. — [Dass die Verbindung $MnCaO_3$ wirklich eine solche sei, schliesst Weldon aus der vollkommen neutralen Reaction derselben und daraus, dass man ihr durch Zucker keinen Kalk entziehen kann. Er schreibt ihr die Zusammensetzung $CaO.MnO_2$ zu. Der Schlamm, in dem sie enthalten ist, enthält auf 0,8 Mangansuperoxyd, 0,2 Manganoxydul und 0,28 Calciumoxyd.]

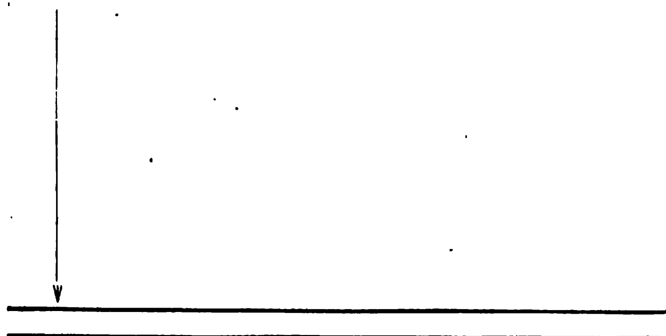
Den Verlust an Salzsäure, welcher durch die Gegenwart des Kalks in der Verbindung $MnCaO_3$ bedingt ist, hat der Erfinder dadurch zu beseitigen gesucht, dass er vorschlug, an Stelle des Kalks Magnesia zu verwenden. Das Magnesiumchlorid gestattet bekanntlich eine Zerlegung durch Wasser in Magnesia und Salzsäure: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. Auf diese Weise wäre es möglich, 62 Proc. von dem in den Process als Salzsäure eintretenden Chlor zu gewinnen; Magnesia und Manganoxyd bilden dann nur die Ueberträger von atmosphärischem Sauerstoff an Salzsäure, um diese zu oxydiren. Das Magnesiaverfahren besitzt aber augenblicklich noch nicht die für die allgemeine Einführung in die Praxis erforderliche Ausbildung (s. u.).

Vorzüge des Weldonprocesses sind 1) Ersparniss von Braunstein (es gehen nur 5—10 Proc. verloren). 2) Ersparniss an Salzsäure. Man erhält in England mit derselben Menge Säure 4 Tonnen Chlorkalk, mit der man ohne Regeneration 3 gewann. 3) Die erforderliche Arbeitskraft ist eine geringere. 4) Die Arbeiter haben weniger zu leiden, da nur Flüssigkeiten (s. u.) zu handhaben sind, welche ohne Oeffnung der betreffenden Gefässe fortgeschafft werden können. 5) An Stelle der sauren Manganlaugen hat man als Abfall neutrale Calciumchloridlösung. 6) Das Weldonverfahren arbeitet schneller, daher mit einer geringeren Anzahl von Entwickelungsapparaten als der Process ohne Regeneration. —

ıckständen) nach P. W. Hofmann.

ȝe von der Chlorbereitung
ınganchlorid, Eisenchlorid)

geklärt

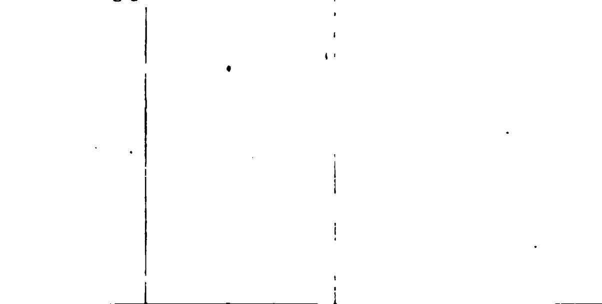


fest:
Schwefel

getrocknet

entweder
in Formen
gegossen

oder
verbrannt zu



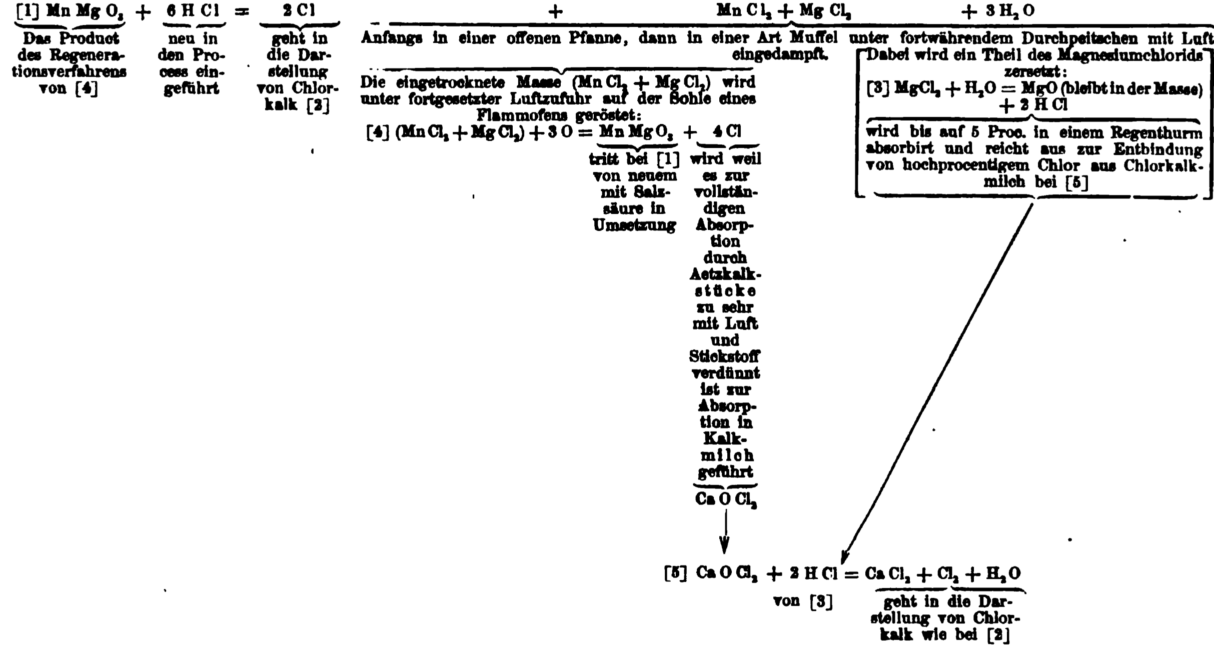
In einer Stunde werden fast 115 Kg. Sauerstoff absorbirt. Die Ausbeute an Chlor beträgt ohne Regenerirung 20—25 Proc., bei der Regenerirung mit Kalk 33 Proc., bei der mit Magnesia 62 Proc. Aber das letzte Verfahren beansprucht mehr Kohle. Die Anwendbarkeit des einen oder anderen wird sich unter sonst gleichen Verhältnissen daher nach dem Preise jener richten.

Das Verfahren mit Kalk besteht darin, die aus dem Entwickler abgezogene Manganchlorürlauge zunächst mit so viel fein vertheiltem Kalk zu durchrühren, dass sie neutral und dass das Eisen aus ihr als Hydroxyd gefällt ist. Nach dem Absetzenlassen tritt sie dann in einen grossen eisernen Cylinder (6,61 M. hoch, 3,66 M. Durchmesser), dem „Oxydirer“, wo sie durch eingeleiteten Dampf auf 55—75° C. erwärmt und durch ein kräftiges Gebläse mit Luft durchpeitscht wird. Gleichzeitig setzt man so lange Kalkmilch zu, bis alles Mangan gefällt ist, dann wird unter fortgesetztem Lufteinblasen noch ein Ueberschuss von Kalk (auf 1 Mol. Mangan etwa 1,5—1,6 Mol. Kalk) zugegeben. Den anfangs weissen, bald aber schwarzwerdenden Schlamm lässt man absitzen und führt ihn dann wieder in den Chlorentwickler zurück. In etwa 5 Stunden werden so 1250 Kg. wirksamen Manganoxyds mit 4956 Cbm. Luft erzeugt. Nur 14,8 Proc. vom Sauerstoff der Luft gelangen zur Absorption. Der Process wird unausgesetzt in seinem ganzen Verlaufe durch die Analyse*) beaufsichtigt. — Das Verfahren mit Magnesia veranschaulicht die umstehende Tabelle. Aus der dabei angewandten Salzsäure werden somit zunächst 25 Proc. concentrirtes, für die Chlorkalkfabrikation unmittelbar verwendbares Chlor gewonnen, während 75 Proc. derselben in die Verbindung $MgCl_2 + MnCl_2$ übergehen. Die Hälfte dieser 75 Proc. gewinnt man als verdünntes Chlor beim Rösten des Abdampfrückstandes, nachdem die andere Hälfte schon beim Abdampfen der Lauge als Salzsäure in einem Koksthurm gesammelt worden ist. Indem diese letztere benutzt wird, um aus dem mit dem verdünnten Chlor erhaltenen Chlorkalk das Chlor wieder zu entbinden, gewinnt man schliesslich 62 Proc. Chlor im concentrirten Zustande.

Das Verfahren von P. W. Hofmann verknüpft die Wiederbelebung von Braunstein mit der Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen (ausführlich bei diesen beschrieben.) Die durch atmosphärischen Sauerstoff theilweise oxydirten Sodarückstände bestehen wesentlich aus Calciumsulfid, -polysulfiden und -hyposulfit. Bei der Behandlung einer Lösung derselben mit der noch Salzsäure enthaltenden Manganchlorürlauge wird durch erstere zunächst aus dem

*) S. Lunge's Abhandlung im Pol. Journ. CCXV, p. 140 ff.

Weldon's Regenerationsverfahren mit Magnesia:



Sulfid Schwefelwasserstoff entwickelt, aus den Polysulfiden Schwefel, aus dem Hyposulfit Schwefel und Schwefligsäureanhydrid. Darauf fällt erst das vorhandene Eisen, dann das Mangan (beide als Sulfide) nieder. Die Oxydation der Sodarückstände (s. d.) lässt sich nun so regeln, dass Schwefelwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid fast genau in dem Verhältniss entstehen, in dem sie sich unter Schwefelabscheidung geradeauf zersetzen: $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$.

Man versetzt die Manganchlorürlauge zunächst nur mit soviel Schwefellauge, dass nur Schwefel, noch kein Eisensulfid oder Mangansulfid abgeschieden wird, trennt darauf den Schwefel von der Lauge und fällt nun erst das Eisen, dann, nach Beseitigung dieses, das Mangan neben überschüssigem Schwefel, so dass dieser letztere Niederschlag etwa 57,5 Proc. Schwefel enthält. Durch Röstung des Mangansulfids wird Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation erhalten. Dabei bildet sich: 1) Manganoxydoxydul, welches, weil es eisenfrei ist, von Glashütten sehr begehrt wird; 2) Mangansulfat (40—45 Proc.), welches man auslaugt, mit Natriumsalpeter eintrocknet und im Schwefelröstofen glüht. Dabei entstehen Mangansuperoxyd (55procentig), Natriumsulfat und oxydirende Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche letztere zur Oxydation von Schwefligsäureanhydrid in die Bleikammern gelangen. Durch Auslaugen des Glührückstandes kann man Natriumsulfat gewinnen. Es bleibt von neuem verwendbares Superoxyd zurück. Dasselbe verbraucht 2—3 Proc. Salzsäure mehr als Braunstein, löst sich aber leichter als dieser. — Mitunter werden auch die gerösteten Manganrückstände direct mit Natriumsalpeter geglüht.

Das Verfahren von Dunlop beruht darauf, dass Mangancarbonat bei 300—400° C. durch Wasserdampf von 2—4 Atmosphären zerlegt wird in Mangansuperoxyd und Kohlenoxyd: $CO.O_2Mn = MnO_2 + CO$. Man gewinnt ein 60—70 Proc. Superoxyd enthaltendes Product.

Die Manganchlorürrückstände werden zunächst zur Neutralisation der Säure und zur Fällung des Eisens mit Calciumcarbonat oder Kalkmilch versetzt; darauf durchpeitscht man die neutrale Lösung unter Dampfhochdruck mittelst maschinellen Rührwerks mit feingepulverter Kreide, wodurch Mangancarbonat gefällt wird; $MnCl_2 + CO.O_2Ca = CO.O_2Mn + CaCl_2$. Das Mangancarbonat wird ausgewaschen und in der Weise erhitzt und zersetzt, dass man es auf kleinen, auf Schienen laufenden offenen Wagen durch einen vier Etagen besitzenden Ofen hindurchzieht, in welchem dasselbe der Gluth immer näher rückt.

b) *Darstellung von Chlor ohne Anwendung von Braunstein.* Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden (s. u.) hat nur die von Deacon aber bislang auch nur ver-

suchsweise Eingang gefunden. (Nach Lunge ist der Deaconprocess in der Mehrzahl der englischen Fabriken wieder eingestellt, nach des Verf. Erkundigungen auch in allen deutschen, s. u.) Das Verfahren beruht darauf, dass sich ein Gemenge von Salzsäure und im Ueberschuss vorhandener atmosphärischer Luft über poröse, mit Kupfersulfat getränkte Stoffe geleitet, bei einer Temperatur von 370° C. bis 400° C. in Chlor und Wasser zersetzt: $2HCl + O = 2Cl + H_2O$. [Die Zerlegung beginnt schon bei 260° C., erst bei 425° C. bildet und verflüchtigt sich Kupferchlorür.] Salze wie Kalium- oder Natriumsulfat steigern, ohne für sich allein wirksam zu sein, die Wirkungskraft des Kupfersulfates. Auch andere Salze (Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Chromverbindung) bewirken selbst spurenweis die Zerlegung bei jener niedrigen Temperatur, aber keine so ausgiebig wie Kupfersulfat. Je langsamer das Gasgemenge geleitet wird, je relativ weniger Säure es enthält, um so grösser ist die Ausbeute: Nach Deacon's Angabe werden aus der Salzsäure von 1500 Kg. Kochsalz mit 1000 Kg. Kohlenklein, 1000 Kg. 35procentiger Chlorkalk gewonnen.

Das Verfahren erheischt einen gleichmässigen Gasstrom. Das Chlorwasserstoffgas wird daher entweder (für kleineren Betrieb) aus wässriger Salzsäure durch Erhitzung entwickelt, oder (für grösseren Betrieb), wo man mit mehreren Sulfatöfen arbeitet und daher durch geeignete Verknüpfung dieser eine gleichmässige Salzsäureentwickelung erzielen kann, unmittelbar den letzteren entnommen, dann mit einem Ueberschuss von Luft gemischt und mittelst eines Exhaustors durch sämmtliche Apparate hindurchgesogen. Man erwärmt das Gasgemenge zuerst in weiten, U-förmig gebogenen, gusseisernen Röhren (ähnlich denen zur Erhitzung der Gebläseluft bei den metallurgischen Processen) auf die erforderliche Temperatur und führt es dann in eine cubische, mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzte Kammer (Regulator), deren Wandung mit Feuercanälen durchzogen ist. Die Gase sollen hier genau auf die erforderliche Temperatur gebracht werden. [Neuerdings hat sich der Regulator als entbehrlich erwiesen.] Darauf gelangt das Gasgemenge in ein System von neun nebeneinander befindlichen Kammern, neuerdings in nur eine grosse, die zunächst mit einem Luftmantel, dann weiter von einem mit Feuercanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben sind. Diese Einrichtung bezweckt, die durch Strahlung verlorengehende Wärme den Kammern zurückzuerstatten. Auch die Zersetzung der Salzsäure liefert Wärme. Die Kammern besitzen nahe dem Boden einen Rost, auf dem Ziegelstücke oder (meist) Thonkügelchen ruhen. Diese besitzen in der Regel 1,5 Ctm. Durchmesser, sind mit einem Salzgemenge, welches auf 2 Mol. Kupfersulfat 3 Mol. Natriumsulfat enthält, getränkt und erfüllen den ganzen Raum.

Früher hat man in den ersten Kammern Drains angebracht, um das von der Säure mitgeführte Eisenchlorid, bezghsw. schon durch das Wasser gebildetes Eisenoxyd aufzunehmen und durch den Rost hindurch in den darunter befindlichen Raum zu führen, damit dasselbe später keine Verstopfung bewirke. In letzter Zeit sind die Röhren ohne Betriebsstörung fortgelassen. Die Kugelform der Thonstücke ist der relativ kleinen Oberfläche wegen nicht sehr geeignet, wird aber doch angewandt, weil die Anfertigung anderer Formen Schwierigkeiten macht. Die Zersetzung ist niemals vollständig. Es verlässt den Zersetzungsraum daher ein Gemenge von Chlor, Wasser, Salzsäure, Stickstoff und Sauerstoff, in denen das Chlor so verdünnt, namentlich so mit Wasser gesättigt ist, dass es von dem Kalk nur unvollständig und unter gleichzeitiger Bildung von viel Calciumchlorid absorbirt werden würde. Es passirt daher, nachdem es abgekühlt worden ist, vor dem Eintritt in den Kalkbehälter Condensations- und Absorptionseinrichtungen für Salzsäure und Wasser, ähnlich denen bei der Fabrikation der Salzsäure; nämlich zunächst einen Regenthurm zur Fortnahme der Salzsäure, darauf noch einen Koksthurm, in dem ihm Schwefelsäure (zur Entwässerung) entgegengeführt wird. Trotz der Beseitigung von Salzsäure und Wasser ist das Volum der Gase ein so grosses und damit die Verdünnung des Chlors eine so starke, dass der Raum zur Absorption durch Kalk besonders gross sein und die Sättigung methodisch ausgeführt werden muss.

Unausgesetzt werden die Stärke des Zuges durch ein U-förmiges mit Aether gefülltes Rohr (Anemometer), die Temperatur im Regulator und im Zersetzungsapparat durch Metallpyrometer und die Zusammensetzung der Gase (Chlorwasserstoff und Luft) vor dem Eintritt in die Apparate dadurch beaufsichtigt, dass man regelmässig durch eine kleine Luftpumpe ein bestimmtes Volum in titrirte Natronlauge presst.

Der seitherige Misserfolg des Deaconprocesses besteht darin, dass die Zerlegung des Chlorwasserstoffs in dem Zersetzungsapparate nach einiger Zeit rasch aufhört. Sie sank z. B. in der Rhenania (Stolberg bei Aachen) innerhalb dreier Tage von 60 auf 2 Proc. Hasenclever führt diese Erscheinung auf die Thatsache zurück, dass die verwandte Salzsäure bei träger Zersetzung stets Schwefelsäure enthielt, bei lebhafter war sie davon ganz frei. Diejenigen Fabriken, welche die Salzsäure nur den Pfannen (nicht auch dem Heerde) des Sulfatofens entnahmen, verfügten über einen schwefelsäurefreieren Rohstoff (derselbe enthielt nur 1,5 Proc. davon) als diejenigen, welche die Säure aus beiden Quellen dem Zersetzungsapparate zuführten (dieselbe enthielt dann 7,5 Proc. Schwefelsäure). Die ersteren arbeiteten daher länger ohne Unterbrechung als die letzteren. — Nachgewiesenermassen absorbiren die Thonkugeln nämlich in dem Zersetzungsgefässe die in

dasselbe gelangende Schwefelsäure und werden dadurch unwirksam. Die störende Wirkung der letzteren kann nach H. entweder auf der Bildung von Sulfaten, welche die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagern, oder darauf beruhen, dass die Schwefelsäure durch die hohe Temperatur im Zersetzungsraume gespalten wird: $SO_2(OH)_2 = SO_2 + H_2O + O$ und dass das dabei gebildete Schwefligsäureanhydrid eine Rückbildung von Chlorwasserstoff aus dem bereits erzeugten Chlor veranlasst: $SO_2 + 2Cl + 2H_2O = 2HCl + SO_2(OH)_2$. — Die Fortnahme der die Salzsäure begleitenden Schwefelsäure vor dem Eintritt der Dämpfe in die Zersetzungsgefässe müsste danach einen normalen Betrieb ermöglichen.

Alle anderen Methoden zur Gewinnung von Chlor ohne Braunstein sind Vorschläge geblieben. Dunlop erzeugt durch Reaction zwischen Kochsalz, Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure: $4NaCl + 2NO_2.ONa + 3SO_2(OH)_2 = 3SO_2(ONa)_2 + 4HCl + 2NO_2.OH$. Die beiden letzteren zersetzen sich im statu nascendi gleich in Chlor und salpetrige Säure: $4HCl + 2NO_2.OH = 4Cl + 2NO.OH + 2H_2O$. Man trennt die beiden Gase durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure absorbirt und dann als nitrose Säure in der Schwefelsäurefabrikation verwandt wird. — Nach Schlösing wird ein Gemisch von Braunstein, Salzsäure und Salpetersäure in solcher Concentration und nur bei solcher Temperatur in Reaction gesetzt, dass sich Chlor entwickelt, während beim darauf folgenden Rösten Superoxyd und Untersalpetersäure, welche letztere man wie bei der Schwefelsäurefabrikation regenerirt, entstehen: 1) $2HCl + 2NO_2.OH + MnO_2 = 2Cl + (NO_2.O)_2Mn + 2H_2O$; 2) $(NO_2.O)_2Mn = MnO_2 + 2NO_2$; 3) $2NO_2 + H_2O + O = 2NO_2.OH$. — Nach Shanks wird Calciumchromat durch Salzsäure zerlegt in Chlor und Chromchlorid: $2CrO_2.O_2Ca + 16HCl = Cr_2Cl_6 + 2CaCl_2 + 8H_2O + 6Cl$. Aus dem Chromchlorid wird durch Fällung mit Kalk erst Chromoxyd niedergeschlagen und dieses durch Calciniren mit Kalk wieder in Calciumchromat übergeführt (umständlich und geringe Ausbeute liefernd). — Nach Laurens (früher von Vogel in ähnlicher Weise vorgeschlagen) wird Kupferchlorid ($CuCl_2$), gemengt mit Sand, auf 300° C. erhitzt, dabei zerlegt sich dasselbe in Chlor und Kupferchlorür: $2CuCl_2 = Cl_2 + Cu_2Cl_2$, welch letzteres längere Zeit mit Salzsäure an der Luft in Berührung zuerst in Kupferoxychlorid, nachher wieder in Kupferchlorid verwandelt werden soll.

II. **Sättigung des Kalks mit Chlor:** $Ca(OH)_2 + 2Cl = Ca.OCl.Cl + H_2O$.

Dieselbe geschieht in Kammern, welche meistens aus Stein, der inwendig zur Dichtung mit einem Theeranstrich versehen ist, bestehen; oder sie sind auch wohl aus in Theer gekochten Sandsteinplatten erbaut. In der Regel wird der gelöschte Kalk einfach auf dem Boden in einer 15 Ctm. dicken Schicht ausgebreitet. Je niedriger

die Temperatur ist, um so vollständiger ist die Absorption. Erstere darf 25° C. nicht übersteigen. [Bei höherer Temperatur bildet sich leicht Calciumchlorat. Durch warmes Wasser geleitetes Chlor wird von Chlorkalk noch absorbirt.] — Beim Deaconprocess muss wegen der starken Verdünnung des Chlors die Sättigung in weit grösseren Räumen und planmässig vorgenommen werden. Der Kalk ist in diesem Falle in verschiedenen Kammern in dünner Schicht, welche das Gas zu durchdringen hat, auf Hürden ausgebreitet. Das Chlor wird zuerst mit bereits fast fertigem Chlorkalk, zuletzt mit frisch beschicktem Aetzkalk in Berührung gebracht. [Der Vorschlag, den Aetzkalk bei diesem Verfahren in einem dem Hasenclever'schen Röstofen nachgebildeten Apparat hinabrutschen zu lassen und ihm zur systematischen Anreicherung Chlor entgegen zu führen, wird, weil der Chlorkalk leicht zusammenbackt, schwerlich Eingang finden].

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Braunsteinprobe. Die mehrere Stunden bei 100° getrocknete Probe wird auf den Gehalt an Superoxyd (MnO_2) a) gewichts- oder b) maassanalytisch geprüft.

a) *Gewichtsanalytisch* (Fresenius und Will). Jedes Mol. Superoxyd oxydirt, wenn man es durch Schwefelsäure zersetzt, ein Mol. Oxalsäure zu zwei Mol. Kohlensäureanhydrid: $MnO_2 + SO_2(OH)_2 + C_2O_2(OH)_2 = SO_2.O_2Mn + 2CO_2 + 2H_2O$.

Die zu untersuchende Probe wird in einem Kochfläschchen (A) mit der dreifachen Menge Kaliumoxalat vermischt und das Gemisch mit Wasser (etwa bis zu einem Drittel vom Inhalt des Kochfläschchens) versetzt. Das Gefäss (A) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen. Durch die eine Oeffnung wird ein in die Flüssigkeit tauchendes, gerades, durch die andere ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt. Dieses mündet mit dem einen Schenkel dicht unter dem Kork, mit dem anderen reicht es fast bis auf den Boden eines dem eben beschriebenen ganz gleichen Kochfläschchens (B), in dem sich bis zur halben Höhe des Gefässes Schwefelsäure befindet. Auch der Kork von B besitzt eine zweite Durchbohrung, in welche ein gerades, dicht unter dem Kork mündendes Röhrchen gesteckt ist. Man verschliesst nun das gerade Rohr in A durch einen Wachspfropfen und wägt den ganzen Apparat, saugt darauf an dem in B befindlichen geraden Rohr, um zunächst in B, dann aber in A die Luft zu verdünnen und dadurch bei Unterbrechung des Saugens den Uebertritt von Schwefelsäure aus B nach A zu erreichen. Die Schwefelsäure veranlasst in A sogleich Entwickelung von Kohlensäureanhydrid (s. o.), welches beim Entweichen die Schwefelsäure in B durchziehen muss und dadurch getrocknet wird. Man wiederholt diese Operation, so lange noch Braunstein in A vorhanden ist, nimmt darauf den Wachspfropfen von A fort und saugt wieder wie vorhin, jetzt, um das Kohlensäureanhydrid im Apparat durch Luft zu verdrängen. Der Apparat wird alsdann wieder gewogen. Der Verlust (an Kohlensäureanhydrid) gestattet auf die Menge zersetzter Oxalsäure und damit auf den Gehalt des Braunsteins

an Superoxyd zu schliessen. Sollte der Braunstein Carbonate enthalten, so müssen diese vorher durch verdünnte Salpetersäure zersetzt werden.

b) *Maassanalytisch.* 1) Der Braunstein wird (Mohr) wie beim gewichtsanalytischen Verfahren durch Schwefelsäure und Oxalsäure zersetzt. Man verwendet eine bestimmte Menge Oxalsäure im Ueberschuss und bestimmt den letzteren durch Titrirung mit Kaliumpermanganatlösung. 2) Man ermittelt den Gehalt an Superoxyd (Bunsen) aus der Menge von Chlor, die der Braunstein aus zugesetzter Salzsäure entwickelt. Das Chlor bestimmt man entweder durch Titrirung des aus einer Kaliumjodidlösung abgeschiedenen Jods mittelst Natriumhyposulfit, oder aus der Menge Arsensäure, welche in einer Arsenigsäurelösung durch Chlor gebildet wurde.

Product s. Allg. Th. d. Abschn.

2) Fabrikation von chlorsaurem Kalium.

Erzeugnisse und Verwendung. Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, $ClO_2.OK$, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. 1) Chlor, bezhgsw. Salzsäure und Oxydationsmittel, 2) Kaliumchlorid, 3) Kalk.

Fabrikation. Uebersicht. Kaliumchlorat entsteht (neben Chlorid), wenn man concentrirte Lösungen von Kaliumhydroxyd oder -carbonat heiss mit Chlor sättigt: $6KOH + 6Cl = 5KCl + ClO_2.OK + 3H_2O$. Um den Verlust an Kaliumchlorid zu vermeiden und an Stelle des Kaliumhydroxyds das billigere Chlorid verwenden zu können, stellt man (Liebig) zuerst Calciumchlorat durch Einleiten von Chlor in warme Kalkmilch dar und führt dieses durch Reaction mit Kaliumchlorid in das Kaliumsalz über: 1) $6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = (ClO_2)_2.O_2Ca + 5CaCl_2 + 6H_2O$, 2) $(ClO_2)_2.O_2Ca + 2KCl = 2ClO_2.OK + CaCl_2$. Zur Darstellung von 100 Kg. Kaliumchlorat sind erforderlich: 4431 Kg. Salzsäure (20^0 B.), 772 Kg. Braunstein (65procentig), 418 Kg. Kalk, 73 Kg. Kaliumchlorid (92procentig), [2262 Kg. Braunkohle].

Ausführung. Die Darstellung des Chlors gleicht ganz der beim Chlorkalk beschriebenen. Nur braucht das Gas (wichtig für den Deaconprocess) nicht getrocknet zu werden. Es tritt in auf 50—60^0 C. erwärmte Kalkmilch, in der sich die Temperatur durch die Reactionswärme erheblich

steigert. Wird kein Chlor mehr aufgenommen, so zieht man die rosenrothe Flüssigkeit ab, lässt sie sich klären und dampft sie auf 25—30° B. ab. Dabei wird aller etwa gebildete Chlorkalk in Chlorat übergeführt. Man setzt darauf eine in der Wärme gesättigte Kaliumchloridlösung hinzu; beim Erkalten scheidet sich das Kaliumchlorat ab. [Die rosenrothe Farbe der Calciumchloratlösung rührt nicht von Mangansalzen her, denn sie wird auch bei der Verwendung von Chlor beobachtet, welches nicht mit Braunstein dargestellt war.]

In England und auch in einigen deutschen Fabriken arbeitet man in der Weise planmässig, dass das Chlor nacheinander zwei eiserne, mit Blei ausgekleidete und mit Rühreinrichtung versehene Cylinder durchstreicht, von denen der erste mit bereits nahezu gesättigter, der zweite mit frischer Kalkmilch gefüllt ist. Nach vollständiger Sättigung des ersten wird derselbe entleert, neu beschickt und der Chlorstrom umgeschaltet. Man dampft die Flüssigkeit, nachdem sie geklärt ist, mit Kaliumchlorid auf 1,28 Volumengewicht ab, trennt sie von den beim Erkalten sich abscheidenden Krystallen und engt auf 1,35 Volumengewicht ein, wodurch noch eine zweite Krystallisation gewonnen wird. Um die Krystalle von dem ihnen anhaftenden Calciumchlorid und Eisen zu befreien, wird die heiss gesättigte Lösung des Rohsalzes mit Soda (auf 10 Hl. 2,5 Kg.) versetzt, von dem dabei ausgeschiedenen Calciumcarbonat und Eisenoxyd getrennt und krystallisiren gelassen. [Zur Verhütung von Explosionen beim nachherigen Mahlen der Krystalle hat Lunge vorgeschlagen, gleich beim Krystallisiren durch Rühren Krystallmehl zu erzeugen und dieses dann zu decken.] Das in den letzten Mutterlaugen noch enthaltene Kaliumchlorat (etwa 12 Proc.) wird wieder auf Chlor verarbeitet.

4) Fabrikation von anderen Chlorsauerstoffverbindungen.

Kaliumhypochlorit (Eau de Javelle) ClOKa und Natriumhypochlorit (Eau de Labarraque) ClONa werden als Bleichflüssigkeiten verwandt und entweder durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Alkalihydroxyds oder Carbonates gewonnen, z. B. a) $2NaOH + Cl_2 = ClONa + NaCl + H_2O$, b) $2CO(ONa)_2 + Cl_2 + H_2O = ClONa + NaCl + 2CO.OH.ONa$; oder man versetzt Chlorkalklösung mit dem entsprechenden Carbonate (im Ueberschuss) $Ca.Cl.OCl + CO(ONa)_2 = ClONa + CO.O_2Ca + NaCl$. Das mit in Lösung gehende Natriumchlorid stört bei der Verwendung nicht. In gleicher Weise wird Aluminiumhypochlorit (Chloralaunerde oder Wilson's Bleichflüssigkeit) $Al_2(OCl_6)$ durch Umsetzung von Chlorkalklösung mit Aluminiumsulfat erhalten, in entsprechender Magnesiumhypochlorit (Chlormagnesia, Ramsay's oder Grouvelle's Bleichflüssigkeit) und Zinkhypochlorit (Varentrapp's Bleichsalz).

5) Verarbeitung von Sulfat auf Soda.

Erzeugnisse und Verwendung. Soda, Binatriumcarbonat $CO(ONa)_2$, rohe, calcinirte, raffinirte Soda, Sodasalz, s. Allg. Th. d. Abschn.

Rohstoff. 1) Sulfat (Binatriumsulfat), 2) Steinkohle, 3) Kreide (Calciumcarbonat).

Das Sulfat muss möglichst frei von Kochsalz sein, weil dieses sonst in die Soda übergeht, ferner frei von freier Schwefelsäure und von Eisen, weil dieselben das Schmelzen erschweren. Von Steinkohle ist jede Art, sind selbst Abfälle zulässig.

Fabrikation. Uebersicht. [Wird noch heute nach der fast unveränderten Vorschrift von Le Blanc ausgeführt.] Durch Erhitzen eines Gemenges von Binatriumsulfat, Calciumcarbonat (seltener Calciumoxyd) und Kohle erzeugt man unter gleichzeitiger Bildung von Calciumsulfid, Calciumoxyd und Kohlenoxyd, Binatriumcarbonat. Dasselbe wird durch Auslaugen des Glühproductes in Lösung gebracht und aus dieser durch Concentration und Krystallisation abgeschieden. Fabrikationsverlust: 15—20 Proc. (Ein Siebentel des Kochsalzes geht verloren.)

Nach neueren Versuchen von Scheurer-Kestner ist ein grosser Theil des verlorenen Natriums im Sodarückstand als unlösliche Natriumverbindung geblieben; der Verlust rührt in erster Linie von überschüssig zugesetztem Kalk, in zweiter von nicht hinreichend poröser Beschaffenheit der Rohsoda, weniger von Verflüchtigung her.

Theorie. In welcher Weise der Sodabildungsprocess verläuft, ist noch nicht endgültig festgestellt. Die älteren Auffassungen, nach denen bei der Reduction des Sulfates durch Kohlenstoff der letztere lediglich in Kohlenoxyd übergehen soll, sind überwunden. Brown drückt den Vorgang folgendermassen aus: 1) $SO_2(ONa)_2 + 4C = Na_2S + 4CO$, 2) $3Na_2S + 4CO.O_2Ca = 3CO(ONa)_2 + CaO.3CaS + CO_2$, Gossage: $2SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 9C = 2CO(ONa)_2 + 2CaS + CaO + 10CO$, Dubrunfaut: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 4C = CO(ONa)_2 + CaS + 4CO$. In jüngerer Zeit hat ausser Besprechungen von Pelouze, Kopp, Unger u. A. eine von Versuchen unterstützte, interessante Erörterung zwischen Scheurer-Kestner und Kolb über die Frage stattgefunden: woher die bei der Sodabildung wirkende Kohlensäure rühre.*)

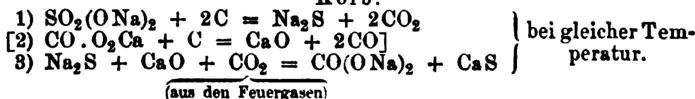
*) Die wichtige Discussion lässt sich ohne Beeinträchtigung der Verständlichkeit nicht kürzer geben.

Scheurer-Kestner*) behauptet, aus der Kreide: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca = CO.(ONa)_2 + SO_2.O_2Ca$. Kolb bestreitet dieses, er führt an (und Scheurer-Kestner hat die Thatsache experimentell bestätigt), dass man das Calciumcarbonat durch Calciumoxyd oder Hydroxyd ersetzen könne. Nach ihm kann das Kohlensäureanhydrid nur aus der Feuerluft oder aus dem Zersetzungsprocesse: $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$ stammen. Zur Entscheidung darüber sucht er nach den in der Praxis üblichen Verhältnissen Soda in geschlossenen Tiegeln zu erschmelzen. 100 Binatriumsulfat lieferten 5,95 Binatriumcarbonat, 3,81 Natriumoxyd und 35,30 Natriumsulfid; 18,40 Sulfat blieben unangegriffen. Durch Erhitzung derselben Mischung im Kohlensäureanhydridstrome wurde eine reiche Ausbeute von Soda erzielt. Er schliesst aus diesem, in Uebereinstimmung mit Unger gefundenen, negativen Ergebniss, dass das Kohlensäureanhydrid nur aus der Feuerluft stammen könne. Scheurer-Kestner widerspricht dem, indem er behauptet, das Misslingen des Versuches im Tiegel liege an dem Ueberschuss (etwa dem Zweieinhalbfachen der theoretisch erforderlichen Menge) von Kohle, welche die innige Berührung der Stoffe verhindere. Er hat im Tiegel sowohl über freiem Feuer als in einem Bade geschmolzener, eben aus dem Ofen gezogener Rohsoda, Binatriumcarbonat (Ausbeute bis zu 92 Proc.) gewonnen und damit den Beweis dafür geliefert, dass das Kohlensäureanhydrid der Feuerluft entbehrlich sei. Selbst bei einem Ueberschuss von Kalk wurde kein Aetznatron gebildet. Dass für den Fall der Verwendung von Kalk statt Kreide gleich Calciumcarbonat durch das bei der Reduction des Sulfates entweichende oder durch das aus der Feuerung kommende Kohlensäureanhydrid gebildet werde, hat er dadurch nachgewiesen, dass er einmal beim Erhitzen der Tiegel in geschmolzener Soda ohne Beeinträchtigung der Ausbeute die Kreide durch Kalk ersetzte, dann dadurch, dass er zeigte, wie eine in den Sodaofen gebrachte Schicht Kalk in kurzer Zeit carbonisirt war. Demnach findet unter allen Umständen die Bildung von Soda aus Natriumsulfid durch doppelte Umsetzung mit dem zugesetzten oder aus Calciumoxyd oder -hydroxyd erzeugten Calciumcarbonat statt. Kolb zieht dies in Frage, da diese Umsetzung nur dann statthaben könne, wenn die Einwirkung von Kohle auf Calciumcarbonat, die immer beim Sodaprocess stattfände, bei höherer Temperatur eintrete, als die Reduction des Natriumsulfates zu Natriumsulfid. Fänden beide Vorgänge gleichzeitig statt, so wäre ja kein Calciumcarbonat zur Umsetzung vorhanden! Er meint dadurch bewiesen zu haben, dass diese beiden Reactionen gleichzeitig stattfinden, dass er I. zwei Retorten, die eine mit Natriumsulfat und Kohle, die zweite mit Kreide und Kohle gefüllt, in demselben Ofen bei allmälig gesteigerter Temperatur erhitzte. Die Untersuchung der entweichenden Gase ergab, dass sich gleichzeitig aus der ersten Retorte Kohlensäureanhydrid, aus der zweiten Kohlenoxyd entwickelte. II. Eine Mischung [stets wurden die durch die Gleichungen vorgezeichneten Mengenverhältnisse genommen] von Natriumsulfat, Kreide und Kohle entwickelte gleichzeitig Kohlen-

*) Compt. rend. LVII—LXII u. Ann. Chem. Phys. VII u. XI.

säureanhydrid und Kohlenoxyd. Demnach wäre das Calciumoxyd nicht im Stande, Kohlensäureanhydrid zu binden, um dasselbe nachher auf das Natrium zu übertragen. Kolb führt ferner an, dass zum Process die zur Reduction des Sulfates erforderliche Kohlenstoffmenge nicht ausreiche. Um Soda und nicht Sulfid zu bekommen, müsse man die doppelte Menge anwenden. Er schliesst daraus, dass diese von der Kreide, bezghsw. dem Kalk, beansprucht werde, und hebt dann noch hervor, dass man im Falle der Entstehung der Soda durch doppelte Umsetzung dieselbe stets sulfidhaltig finden müsse, wenn der Process einmal nicht ganz beendigt sei. Dies ist aber thatsächlich nicht der Fall. — Endlich erklärt Kolb eine von Scheurer-Kestner angeführte Beobachtung, dass sich nach Vollendung des Processes, also bei gesteigerter Temperatur, Kohlenoxydflämmchen zeigten, welche nur durch Zersetzung von Calciumcarbonat und Kohlenstoff gebildet werden könnten, für nicht beweisend, indem die Entstehung des Kohlenoxydes auch durch eine Reaction zwischen Natriumcarbonat und Kohlenstoff herrühren könne! Scheurer-Kestner sucht den Beweis Kolbs, der die Gleichzeitigkeit der Einwirkung von Kohlenstoff auf Sulfat und Kreide darthun sollte, zu entkräften, indem er das Experiment unter günstigeren Verhältnissen wiederholt. Er hat Tiegel, von denen der eine mit Sodamischung, der andere mit Kreide und Kohle im richtigen Verhältnisse gefüllt waren, in geschmolzene, eben aus dem Ofen gezogene Soda gestellt. Dabei wurde im ersten Soda erzeugt, im zweiten keine Kreide zersetzt. — Die Verschiedenheit der Temperatur, bei der beide Processe verlaufen, scheint ihm auch durch den Umstand erwiesen, dass bei der Verwendung von Aetzkalk statt Kreide dieser Kohlensäureanhydrid absorbire (s. o.) und dass kein Calciumoxyd oder -hydroxyd vorhanden sei, sonst würde man eine dementsprechende Menge Natriumhydroxyd in der Lauge finden. — Den grossen Ueberschuss von Kohlenstoff, den man zur Gewinnung einer befriedigenden Ausbeute nehmen muss, erklärt Scheurer-Kestner 1) aus dem grossen Verlust durch Verbrennung, 2) aus der Bildung von Kohlenoxyd während des Processes. — Der Versuch in den Tiegeln mit der theoretisch ausreichenden Menge beweist ihm, dass diese genüge. — Den Einwand, dass das am Ende (nach Vollendung des Processes) auftretende Kohlenoxyd aus der Soda herrühren könne, bestreitet Scheurer-Kestner, da eine dazu erforderliche hohe Temperatur gewöhnlich nicht vorhanden sei und man häufig in der Rohsoda unzersetztes Calciumcarbonat finde, welches doch hätte früher zersetzt werden müssen. Die beiden Auffassungen finden ihren Ausdruck in den Gleichungen:

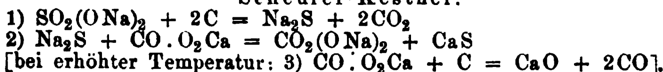
Kolb:



1) $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$
[2) $CO.O_2Ca + C = CaO + 2CO$]
3) $Na_2S + CaO + \underbrace{CO_2}_{\text{(aus den Feuergasen)}} = CO(ONa)_2 + CaS$

} bei gleicher Temperatur.

Scheurer-Kestner:



1) $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$
2) $Na_2S + CO.O_2Ca = CO_2(ONa)_2 + CaS$
[bei erhöhter Temperatur: 3) $CO.O_2Ca + C = CaO + 2CO$].

Scheurer-Kestner denkt sich, dass zunächst in den oberen, im Flammofen befindlichen Schichten, welche deshalb am stärksten erhitzt werden, die Reduction d. h. Bildung von Natriumsulfid und Calciumoxyd stattfinde. Letzteres nimmt beim Umkrücken wieder Kohlensäureanhydrid auf, welches durch Reduction von Natriumsulfat in den unteren Schichten entstanden ist. Das Natriumsulfid schmilzt, dringt in das Calciumcarbonat ein und setzt sich mit demselben (Gl. 2) um. Nach Beendigung der Reduction des Natriumsulfats und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhöht sich die Temperatur der Schmelze, wobei die Reduction des Calciumcarbonates (Gl. 3) eintritt. [Bei der Ausführung erkennt man allgemein die Vollendung des Processes an der Bildung der Kohlenoxydflämmchen.]

Die Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder der anderen Auffassung liegt in einer experimentellen Beantwortung der Frage, ob die Zersetzung von einerseits Binatriumsulfat, andererseits Calciumcarbonat durch Kohle bei gleicher oder bei verschiedener Temperatur stattfinde. Ein dabei bisher nicht berücksichtigter wichtiger Punkt ist noch die Frage, wie sich bei der Sodabildungstemperatur Kohlensäureanhydrid zu Natriumsulfid verhalte.

Eine ebenso lebhafte Erörterung zwischen Kolb, Scheurer-Kestner u. A. hat die Frage gefunden, ob das Calcium in der Rohsoda als Oxydsulfid oder als ein Gemenge von Calciumsulfid und Calciumoxyd vorhanden sei.

Dumas glaubte seiner Zeit das erstere annehmen zu müssen, weil sich sonst in der Rohsodalauge erhebliche Mengen von Natriumsulfid finden müssten. Enthielte nämlich die Rohsoda neben dem gebildeten Natriumcarbonat leichtlösliches Calciumsulfid, so musste bei der Berührung derselben mit Wasser die Zersetzung in dem Sinne: $CO.(ONa)_2 + CaS = CO.O_2Ca + Na_2S$ stattfinden. Die Rohsodalauge enthält aber kein Natriumsulfid. — Dem gegenüber ist von der gegnerischen Seite (Scheurer-Kestner, Kolb, Pelouze u. A.) namentlich hervorgehoben, dass das Calciumsulfid keineswegs eine im Wasser sehr lösliche Verbindung sei und sich mit Sodalösung nur langsam umsetze. Ferner wurde das Vorhandensein von Aetznatron in der Sodalauge, dagegen das Fehlen desselben in der Rohsoda betont. Dasselbe kann daher nur durch Wechselwirkung zwischen Natriumcarbonat und dem im Sodarückstand (s. u.) enthaltenen Calciumoxyd entstanden sein: $CO.(ONa)_2 + CaO + H_2O = 2NaOH + CO.O_2Ca$. Wäre das Calciumoxyd mit Calciumsulfid verbunden, so hätte (was nicht der Fall ist) eine mindestens äquivalente Menge Natriumsulfid gebildet werden müssen: $3CO(ONa)_2 + CaO.2CaS + H_2O = 2NaOH + 2Na_2S + 3CO.O_2Ca$. — Kolb hat die Frage dadurch synthetisch zu erledigen gesucht, dass er möglichst genau entsprechend dem von den beiden Auffassungen geforderten

Mengenverhältniss Soda erschmolz: a) $2SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 12C = 2CO.(NOa)_2 + CaO.2CaS + 10CO + 8C$; b) $3SO_2(ONa)_2 + 3CO_2.O_2Ca + 12C = 3CO(ONa)_2 + 3CaS + 12CO$. — Wurde Calciumoxysulfid gebildet, so musste bei dem in Gl. b) genommenen Mengenverhältniss die Umsetzung folgendermassen verlaufen: b') $3SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 12C = 2CO(ONa)_2 + Na_2S + CaO.2CaS + 12CO + CO_2$, es müssten demnach nur zwei Drittel des in Gestalt von Natriumsulfat angewandten Natriums in Carbonat übergeführt werden. Das Ergebniss war aber in beiden Fällen die fast gleiche Ausbeute von Carbonat. In der Mischung b) war fast nur die Hälfte der Menge Natriumsulfid entstanden, die hätte gebildet werden müssen, wenn der Vorgang nach b') verlaufen wäre. Demnach ist er nach b) von statten gegangen und damit der Beweis für das Nichtvorhandensein von Calciumoxydsulfid erbracht. [Die Auslegung des Kolb'schen Versuches stammt von Landolt*) her, die von Kolb selbst gegebene ist weniger scharf beweisend.]

Ueber das zweckmässigste Mengenverhältniss der drei Bestandtheile: Sulfat, Kalk und Kohle, welche theoretisch in dem durch folgende Gleichung ausgedrückten Verhältniss vorhanden sein sollten: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 2C = CO(ONa)_2 + CaS + 2CO_2$ sind im Grossen Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass die grösste Ausbeute erzielt wird, wenn man auf 1 Mol. Sulfat $1^1/_3$ Mol. Calciumcarbonat und $4^1/_3$ Mol. Kohlenstoff anwendet. Der Ueberschuss an letzteren beiden bedingt eine Vermehrung der Berührungspunkte mit dem Sulfat und demgemäss eine vollständigere Reduction dieses letzteren. Eine Erhöhung des Kohlenzusatzes über das theoretisch geforderte Maass hinaus wird ausserdem durch den Umstand geboten, dass ein Theil desselben durch den Sauerstoff der Feuerluft verbrennt, ein anderer das Kohlensäureanhydrid derselben zu Kohlenoxyd reducirt. Die Bildung von Kohlenoxyd ist aber zur Auflockerung der Rohsoda für die nachherige Auslaugung, sowie zur Erkennung der Beendigung der Reaction (s. o.) sehr erwünscht. — Eine Erhöhung des Calciumcarbonatzusatzes bewirkt eine Vergrösserung des Calciumoxydgehaltes der Rohsoda und damit die Bildung von Natriumhydroxyd beim Auslaugen, wodurch die Entstehung von Natriumsulfid: $CO(ONa)_2 + CaS = Na_2S + CO.O_2Ca$ verzögert, bezhgsw. verhindert wird. — Es ist ferner experimentell festgestellt, dass nicht nur der Kohlenstoff der zugesetzten Kohle, sondern auch die von letzterer entwickelten Kohlenwasserstoffe die Reduction bewirken. — Die geeignetste Umsetzungstemperatur liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Silbers und dem der Bronze.

Die **Ausführung** zerfällt in vier bezhgsw. fünf Theile: I. Durch Glühen von Sulfat, Kohle und Kreide werden dieselben in Rohsoda und Calciumsulfid (s. o.) umgesetzt. II. Durch Auslaugen dieser Masse wird die Soda von dem, namentlich aus Calciumsulfid bestehenden Rückstande getrennt. III. Aus dieser Lauge scheidet man die

*) Hofmann's Ber. üb. d. Entwickelung d. chem. Industrie u. s. w.

Soda entweder durch Aussoggen oder durch vollständiges Verdampfen des Wassers ab. Die im ersten Falle bleibende, an Natriumhydroxyd reiche Mutterlauge wird auf dieses (s. u.) verarbeitet. IV. Alle auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Soda wird noch calcinirt und zwar zur vollständigen Entwässerung, zur Entfernung der färbenden organischen Bestandtheile, zur Ueberführung des in ihr enthaltenen Natriumhydroxyds in Carbonat (zu diesem Zwecke wird dem Salze häufig Kohle zugesetzt), zur Oxydation des Natriumsulfids in Sulfit und Sulfat. — Das Product dieser Behandlung ist die Rohsoda des Handels. In der Regel unterwirft man dieselbe noch V. einem Raffinationsprocess, entweder durch Auslaugen und Wiedereintrocknen der gewonnenen geklärten Lösung (raffinirte Soda), oder durch Krystallisation (krystallisirte Soda). — Allgemein ist die Fabrikation von Sulfat (S. 383) mit der von Soda (in derselben Fabrik) verbunden.

I. Bildung der Rohsoda: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 2C = CO(ONa)_2 + CaS + 2CO_2$.

Früher wurden die Materialien fein zerkleinert und gemischt. Jetzt verwendet man sie, ohne die erforderliche Vermischung zu beeinträchtigen, in Gestalt grober Stücke, welche poröser bleiben und dadurch das Auslaugen erleichtern. Der Process wird stets in Flammöfen vollzogen, welche fast überall aus zwei Abtheilungen bestehen. In der hinteren wird der Rohstoff vorgewärmt, in der vorderen findet die Umsetzung statt. In England verwendet man zweietagige Oefen. Auf der oberen Etage wird das Material durch die abziehende Feuerung vorgewärmt, es bleibt auf dem eigentlichen Heerde (working-furnace) nur etwa eine halbe Stunde. Man lässt in Deutschland die Masse, um die Sohle zu schonen und der Verflüchtigung von Natrium möglichst vorzubeugen, nicht zum ordentlichen Schmelzen kommen, erstrebt vielmehr nur eine Breiconsistenz. In England erhitzt man stärker, verliert dadurch aber auch 1 Proc. Natrium. Man arbeitet in England, um an Arbeit zu sparen, mit kleineren Posten (300—400 Kg.) als in Deutschland (900—1500 Kg.), aber gleichzeitig rascher, so dass in der gleichen Zeit dieselbe Menge gewonnen wird. — Die abziehende Feuerung wird entweder zum Abdampfen der beim nachherigen Auslaugeprocess gewonnenen Laugen benutzt oder durch einen Canal noch einmal unter der Sohle des Ofens hergeführt. Der Versuch, mit Gasen zu heizen, scheint sich in neuerer Zeit (Rhenania bei Aachen) besser zu bewähren als früher.

Um das unentbehrliche Rühren vollständiger und billiger zu vollziehen, verwendet man in neuerer Zeit in England mehr und mehr Drehöfen (Elliot und Russel, verbessert von Stevenson und Williamson). Der Process wird in einem geschlossenen, eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten drehbaren Cylinder, ähnlich dem S. 174 beschriebenen (3 Meter lang, 2 Meter Durchmesser),

vollzogen. Die Soda gewinnt dabei grössere Härte, enthält mehr Natriumsulfat, ist schwieriger auslaugbar und es geht mehr Alkali durch Verdampfung verloren. Andererseits wird die Sohle des Ofens, da man nicht rührt, besser geschont, an Arbeitskraft wird gespart, Luftzutritt wird vermieden, die Zersetzung verläuft rascher, vollkommener, die Ausbeute ist grösser und es ist eine Vergrösserung des Betriebes auf das Dreifache möglich. Die rotirenden Oefen haben bislang nur in England Verbreitung gefunden, weil sie sehr grossen Betrieb und sehr hohe Arbeitslöhne voraussetzen. Zur möglichsten Vermeidung der Verflüchtigung von Natrium wird anfangs blos Kreide und ein Theil der Kohle in den Rotator eingefüllt und $1^1/_2$ Stunden lang darin bewegt (in je 5 Minuten eine Drehung), dann setzt man das Sulfat und den Rest der Kohle zu und lässt den Apparat alle 2 Minuten eine Drehung machen. Die Vollendung des Processes wird an dem Erscheinen kleiner Flämmchen von Kohlenoxyd erkannt.

Die Masse (Rohsoda) hat in der Hitze eine teigartige Beschaffenheit. Sie enthält etwa 30—45 Proc. Binatriumcarbonat 30 Proc. Calciumsulfid, 10 Proc. Calciumoxyd, 6 Proc. Calciumcarbonat, kleinere Mengen verunreinigender Bestandtheile, namentlich Natriumchlorid, -silicat, -aluminat, -sulfat, Eisenoxyd, Kohle u. A. Beim Erkalten entwickelt sie Ammoniak. Dieses entsteht durch Zersetzung von Natriumcyanid, dessen Cyan aus dem Stickstoff der Steinkohle beim Schmelzprocesse gebildet wurde. Bei Verwendung von Koks entsteht kein Cyan. — Durch feuchte Luft wird der Kalk der Rohsoda zunächst in Hydroxyd übergeführt; etwa vorhandenes Natriumsulfid (dasselbe entsteht bei zu starker Erhitzung: „verbrannte Soda") geht in Hyposulfit über; Calciumsulfid wird namentlich durch das stets vorhandene Eisenoxyd zu Calciumsulfat oxydirt. Das Eisenoxyd wird dabei durch das Calciumsulfid zunächst in Eisensulfid verwandelt, dieses oxydirt sich rasch zu Ferrosulfat, welches sich mit dem Calciumsulfid zu Eisensulfid und Calciumsulfat umsetzt: $SO_2.O_2Fe + CaS = SO_2.O_2Ca + FeS$. Da sich das Eisen gleich wieder von neuem oxydirt, um darauf mit neuen Mengen Calciumsulfid in gleicher Weise in Umsetzung zu treten, so genügt eine kleine Eisenmenge, um den Calciumsulfatgehalt der Rohsoda sehr beträchtlich zu machen. Die Oxydation des Calciumsulfids findet um so leichter statt, je höher die Temperatur ist. — Bei Gegenwart von feuchter Luft wirkt auch Kohlensäureanhydrid auf die Rohsoda ein: Das Calciumhydroxyd wird in Carbonat übergeführt, Calciumsulfid in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Calcium-

hydrosulfid verwandelt: $2 CaS + H_2O + CO_2 = CO . O_2Ca + Ca(HS)_2$. — Da die Gegenwart von Calciumsulfat in der Rohsoda durch Rückbildung von Sulfat erhebliche Verluste beim nachherigen Auslaugen herbeiführt: $SO_2 . O_2Ca + CO(ONa)_2 = SO_2(ONa)_2 + CO . O_2Ca$, so lässt man die Masse vor dem Auslaugen nur so lange an der Luft liegen (3—6 Tage, je nach der Feuchtigkeit der Luft), bis die Calciumhydroxydbildung vollendet und durch die hierdurch bewirkte Zerklüftung der Masse dieselbe zugleich leichter auslaugbar geworden ist. In dem Maasse, als das Calciumhydroxyd bereits in Carbonat übergegangen ist, wird die Bildung von Natriumhydroxyd beim Auslaugen verringert.

II. Beim Auslaugen der Rohsoda kommt es nicht allein darauf an, dieselbe mit möglichst wenig Wasser möglichst vollständig zu erschöpfen, sondern man muss den Eintritt von fremden Salzen in die Lauge und mit Sodaverlust verbundene Umsetzungen möglichst zu vermeiden suchen. In letzterer Beziehung veranlasst Calciumhydroxyd die Bildung des nie fehlenden Natriumhydroxyds. — Calciumsulfid wird (Kolb) von reinem Wasser, selbst bei Siedhitze nur sehr wenig zersetzt: $2 CaS + 2 H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$; mit gesättigter Sodalösung tritt es fast gar nicht in Umsetzung, bei zunehmender Verdünnung, Erhöhung der Temperatur und längerer Dauer der Einwirkung vollzieht sich aber die Umsetzung: $CaS + CO(ONa)_2 = Na_2S + CO . O_2Ca$. Verdünnte Natriumhydroxydlösung ist gleichfalls ohne Einfluss. Bei zunehmender Concentration und längerer Einwirkung verläuft eine Umsetzung nach der Formel: $CaS + 2 NaOH = Na_2S + Ca(OH)_2$. — Die Gegenwart von Natriumsulfid in der Sodalauge ist besonders dadurch schädlich, dass sich dasselbe mit dem immer vorhandenen Eisenoxyd in Natriumhydroxyd und Eisensulfid umsetzt. Dieses letztere verbindet sich mit einem anderen Theile Natriumsulfid zu einem die Laugen grün, gelb bis gelbbraun färbenden Doppelsalz, welches sogar die Soda nachher färben kann. Die Bildung desselben wird durch Concentration der Lösung und Steigerung der Temperatur befördert. Beim Verdünnen und Erkalten scheidet es sich als schwarzer Niederschlag ab. — Die von Kolb mit verschiedenen Mengen von Wasser, verschiedene Zeit lang und bei verschiedener Temperatur ausgeführten Laugeversuche ergaben, dass die

Menge sowohl des gebildeten Natriumhydroxyds wie des Natriumsulfids hauptsächlich von der Dauer der Auslaugung und der Höhe der dabei stattgehabten Temperatur, weniger von der Menge des angewandten Wassers abhängen. Das Natriumsulfid scheint direct aus dem Natriumcarbonat, nicht aus dem Natriumhydroxyd zu entstehen. Daraus folgt für den Betrieb die Regel: Möglichst rasches, bei möglichst niedriger Temperatur (nicht über 36—40° C.) mit möglichst geringen Wassermengen ausgeführtes Laugen und längeres Klärenlassen der Lösung in verdünntem und abgekühltem Zustande, damit das Natriumeisensulfid sich absetze. Man kann das letztere auch durch Zersetzung dieser Verbindung mittelst eines durch die Lauge hindurchgepressten oder derselben in einem Koksthurm entgegengeführten Luft- oder Kohlensäureanhydridstromes bewirken. Dabei bildet sich neben Natriumsulfit und -hyposulfit Eisensulfid. —

Man verfährt stets systematisch. [Beim Auslaugen der Rohsoda haben sich die methodischen Verfahren (S. 11), welche jetzt auch in allen anderen Industrien angewandt werden, bis zu dem gegenwärtig allgemein eingeführten Shank'schen (S. 12) herausgebildet.] Bei diesem wird in fast automatischer Weise die Erschöpfung des Laugematerials rasch und ununterbrochen vollzogen. Es kann keine Luft zu der immer von Lauge bedeckten Rohsoda treten und zweckwidrige Umsetzungen (s. o.) herbeiführen. Die Rohsoda wird in den Behältern von der Lauge hydrostatisch getragen und zwar mit zunehmender Erschöpfung immer mehr; sie wird nämlich mit dieser immer poröser und dadurch für die Lauge zugänglicher. — Man verwendet das Material in Stücken von etwa 15 Kg.; je reicher es an Binatriumcarbonat ist, um so grössere Stücke sind zulässig. Vier Auszüge (4 Bottiche) genügen meistens. Die Lauge zeigt dann 24—30° B. Sie enthält etwa 25 Proc. Salz, welches besteht aus 96—98 Proc. Binatriumcarbonat und Natriumhydroxyd, 2 bis 4 Proc. Kochsalz und geringen Mengen von Natriumsulfit, -hyposulfit, -sulfid, -cyanid, Thonerde, Kieselsäure u. a. Sie ist häufig (s. o.) von Eisennatriumsulfid grün bis roth gefärbt, enthält ausserdem schwebend Verunreinigungen, welche mit dem Eisennatriumsulfid durch Abkühlung und Absitzenlassen vor der Weiterverarbeitung beseitigt werden. — Der Laugenrückstand, Sodarückstand, Sodakalk, Sodaäscher, beträgt etwa 60 Proc. der Rohsoda. Er besteht wesentlich aus Calciumsulfid und -carbonat, wenig Eisenoxyd und Kohle und wird in der Regel auf Schwefel (S. 413) oder Hyposulfite (S. 420) verarbeitet.

III. Die Abscheidung der Soda aus der Lauge, (Darstellung von Sodasalz) erfolgt selten durch Eindampfen derselben zur Trockene. In diesem Falle wird die auf 33° B. eingedampfte Lauge in einem Flammofen, dessen

Sohle mit Soda festgestampft ist, unter fortwährendem Rühren zur Trockne gebracht. Das so gewonnene Sodasalz enthält nur 68 Proc. Binatriumcarbonat, 15 Proc. Natriumhydroxyd und 15 Proc. fremde Salze. In England behandelt man dies Product häufig zur Umwandlung des Natriumhydroxyds in Carbonat mit Kohlensäureanhydrid. — Ein besseres Erzeugniss wird durch das allgemeiner gebräuchliche, der Kochsalzgewinnung entsprechende „Aussoggen" gewonnen. Dabei erhält man unter fortwährendem Nachfliessenlassen von Lauge ein Salz von der Zusammensetzung $CO(ONa)_2, H_2O$. — Ueber die Reihenfolge in der Abscheidung der verschiedenen Salze berichtet Landolt*) nach den Kolb'schen Versuchen folgendermassen: Aus einem Gemenge von Natriumsulfat, -carbonat, -chlorid und -hydroxyd scheidet sich das Sulfat grösstentheils zuerst, und zwar um so schneller aus, je kaustischer die Lauge ist. Zugleich beginnt auch die Soda, welche indess durch die Gegenwart des Chlorids beeinflusst wird, zu erscheinen. Ist kein Kochsalz zugegen, so tritt im Anfange weniger Soda aus, indem die gleichzeitige Abscheidung des Sulfats sich vermindert. Bei Gegenwart von viel Chlorid ist das Verhalten umgekehrt, die ersten Ausscheidungen sind am sodareichsten, später mischt sich mehr und mehr Chlorid bei. Enthält die Lauge gleichzeitig viel Chlorid und Sulfat, so nimmt der Sodagehalt der Ausscheidungen erst zu, bleibt dann eine kurze Zeit stationär und fällt nachher wieder. Das Aetznatron, welches das Austreten aller drei Salze begünstigt, bleibt bis zuletzt in der Mutterlauge. — Diese zuletzt bleibende Mutterlauge, von ihrer Farbe (falls das Natriumeisensulfid nicht oder nicht vollständig entfernt war) „Rothlauge" genannt, enthält das Natriumhydroxyd angesammelt; man verarbeitet sie (s. u.) auf dieses. In England bereitet man auch wohl aus der Endlauge noch dadurch Soda, dass man sie mit Sägespähnen eintrocknet und glüht: $2\,NaOH + C + 2\,O = CO(ONa)_2 + H_2O$.

Das Eindampfen geschieht durch oberschlägige oder unterschlägige Feuerung (S. 14). Im ersten Falle werden die auf der Oberfläche sich bildenden Salzkrusten, welche die Verdampfung hindern, niedergestossen und von Zeit zu Zeit von dem Boden fortgeschafft, im zweiten soggt man fortwährend, krückt das Salz in Rinnen, welche seitlich angebracht sind und lässt es darin abtropfen.

*) Hofmann's Ber. über die Entwickelung u. s. w.

Schon 2—3 Stunden nach dem Einfüllen in die Pfanne beginnt die Abscheidung. Alle 24 Stunden wird zweimal Lauge nachgefüllt und viermal gesoggt. Das Salz ist anfangs 95procentig, es wird fortschreitend immer weniger rein. Mitunter befreit man es noch durch Centrifugiren von Mutterlauge. Durch Trennung der zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Abscheidungen werden wohl Sorten von verschiedenem Gehalt dargestellt. — Man verwendet zum Abdampfen auch Pfannen, deren Querschnitt dem eines Bootes gleicht, bei denen die Feuerung nur auf die Seitenwände, nicht auf den Boden wirkt, wodurch das Festbrennen der Soda und damit die Bildung einer die Wärme schlecht leitenden Salzschicht erschwert wird (Gamble-Bootpfannen.)

IV. Calcination der Soda.

Der Process wird in einem Flammofen vorgenommen. Die Hitze darf dabei nicht zu hoch, nicht zum Schmelzen getrieben werden. — Das für den Eintritt in den Handel bestimmte Salz wird gemahlen.

V. Raffinirung und Krystallisation. Für viele Verwendungen der Soda, z. B. zu feinem Glas (welches ein ganz eisenfreies Product erheischt), wird das Sodasalz entweder a) noch einmal aufgelöst und nach ausreichendem Absitzenlassen die klare, reine Lauge wieder eingetrocknet (versiedet). Häufig bringt man dabei die Lauge nicht gleich ganz zur Trockene, sondern hebt die bei verschiedenen Concentrationen [welche man an in den Pfannen angebrachten Marken ablesen kann] gewonnenen, verschieden reinen Salzmengen getrennt (fractionirt) heraus, gewinnt dann 76- bis 98procentige Producte (raffinirte Soda). Oder b) man entfernt die fremden Salze aus der calcinirten Soda dadurch, dass man dieselbe mit einer Lösung von reinem Binatriumcarbonat wäscht (deckt). Oder c) man krystallisirt das Sodasalz (oft zweimal) um und gewinnt dabei das allerreinste, aber auch theuerste Product: krystallisirte Soda $CO(ONa)_2$, $10 H_2O$ (mit 63 Proc. Wasser). Mitunter wird zur Umkrystallisation auch bereits raffinirte, bisweilen auch eine frühere Sorte Sodasalz verwandt.

Zur Darstellung von krystallisirter Soda stellt man eine Lauge von 30—32° B. her, aus der sich in schalenartigen, grossen, gusseisernen Kesseln, welche zur Anhaftung der Krystalle mit Eisenstreifen belegt sind, in 5—6 Tagen das Carbonat so vollständig abgeschieden hat, dass der Kessel dann mit einer festen Krystallmasse angefüllt ist. Man löst dieselbe durch Eintauchen des Kessels in heisses Wasser (beginnendes Schmelzen) von der Wandung ab, beseitigt die Lauge, trocknet darauf das Salz rasch bei niedriger Temperatur (nicht über 18° C, sonst bildet sich $CO(ONa)_2$, H_2O oder die Soda schmilzt, oder verwittert).

Chemische Aufsicht. Betrieb. Der Gehalt der verschiedenen Sodasorten an Natriumcarbonat wird mit Normalschwefelsäure, der an Natriumsulfid mit Bleiacetat bestimmt (s. darüber und über **Product** Allgemeinen Theil d. Abschn.)

6) Verarbeitung von Sulfat auf Aetznatron.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Aetznatron, Seifenstein, Natriumhydroxyd NaOH. **Nebenproducte:** mitunter Graphit (s. Allgem. Th. d. Abschn.).

Rohstoff. Die letzte Mutterlauge (Rothlauge) der Sodafabrikation.

Fabrikation. Uebersicht. Die Rothlauge wird zur Trockne eingedampft, die eingetrocknete Masse geschmolzen und von den verunreinigenden, namentlich den Schwefelverbindungen durch Oxydation gereinigt. Der Natriumhydroxydgehalt lässt sich in ihr, wenn es gewünscht wird (auf Kosten der Ausbeute an Soda) dadurch erhöhen (England), dass man schon bei der Herstellung der Rohsoda den Kohlenzusatz erhöht, die Schmelzung länger dauern lässt und das Auslaugen bei einer Temperatur von 50° C. vornimmt.

Ausführung. Die Rothlauge wird in gusseisernen Kesseln eingedampft. Bei einer dem Schmelzpunkt des Natriumhydroxyds naheliegenden Temperatur zersetzen sich die vorhandenen Cyan- und Ferrocyanverbindungen unter heftigem, von Ammoniakentwickelung herrührendem Aufschäumen und Abscheidung von Graphit. Die Masse wird darauf in rothglühenden Fluss gebracht und nun durch dieselbe mittelst eines in sie einmündenden, gusseisernen Rohres so lange ein Strom-Luft (Helbig) gepresst, bis in einer herausgenommenen Probe kein Natriumsulfid mehr vorhanden ist. Man überlässt den Kessel jetzt der Ruhe, damit sich das gebildete Eisenoxyd, die Thonerde und Kieselsäure zusammenballen und absetzen können und schöpft dann das Natriumhydroxyd in Formen. Die tieferen Schichten des Kesselinhaltes ergeben rothgefärbte Waare. — Früher wurde in kostspieligerer Weise die Oxydation der auf 155° C. erhitzten Masse durch Natriumsalpeter (2—10 Proc.) bewirkt. — In Dieuze (Elsass-Lothringen) zersetzt man das Eisennatriumsulfid der Rothlauge durch Bleisulfat. Unter Bildung von Binatriumsulfat entsteht Bleisulfid ($Na_2S, FeS + SO_2 . O_2Pb = SO_2(ONa)_2 + PbS + FeS$), welches mit dem Eisensulfid niederfällt.

Hochgrädiges Aetznatron (mit über 70 Proc. Natriumhydroxyd), wie es für die Fabrikation der Toilettenseifen erforderlich ist, wird noch (wie früher alles Aetznatron) durch Reaction zwischen Binatriumcarbonat (Soda)

und Calciumhydroxyd gewonnen: $CO(ONa)_2 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CO.O_2Ca$.

Dabei darf die Sodalösung höchstens 1,12 spec. Gewicht haben. Der Calciumcarbonatniederschlag hält 2,5 — 3 Proc., nach anderen Angaben bis zu 6 Proc. Natriumhydroxyd zurück. Man dampft die dünne Lauge häufig bis auf 1,25 spec. Gewicht im Betriebsdampfkessel ein. — Das gewonnene Calciumcarbonat wird, nachdem aus ihm durch Schwefelsäure Kohlensäureanhydrid (für die Sodawasser- oder eine andere Fabrikation) gewonnen wurde, mit einem Theile Calciumcarbonat zur Herstellung von Schreibkreide vermischt. — [In England wird auch krystallisirtes Natriumhydroxyd dargestellt.]

Chemisch reines Aetznatron wird durch Einwirkung von Natrium auf Wasser: $Na + H_2O = NaOH + H_2$ (z. B. von der Magnesium-Metal-Company zu Manchester) dargestellt.

In einer halbkugelförmigen, 18 L. fassenden Silberschale bringt man abwechselnd Tropfen Wasser und 0,037 M. Querschnitt besitzende Natriumstückchen zusammen. Durch fortwährendes Kühlen und Umschwänken der Schale wird die Temperatur so niedrig gehalten, dass keine Explosion stattfinden kann. Die gewonnene, milchige Flüssigkeit, zuletzt eine breiige Masse darstellend, befreit man durch Erhitzen auf Rothgluth von Wasser.

Vorschläge, das **Aetznatron auf andere Weise darzustellen**, haben keinen allgemeinen Eingang gefunden. So z. B. die Umsetzung zwischen Natriumkieselfluorid und Calciumhydroxyd: $2NaFl, SiFl_4 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaFl_2 + SiFl_4$ und die Zersetzung von Binatriumsulfat durch Barynmhydroxyd: $SO_2(ONa)_2 + Ba(OH)_2 = 2NaOH + SO_2.O_2Ba$. Dabei wird Baryumsulfat (Blanc fixe) als Nebenproduct gewonnen.

7) Verarbeitung von Sulfat auf Mononatriumcarbonat.

Erzeugnisse und Verwendung. Saures, zweifach kohlensaures Natrium, Natriumbicarbonat, Mononatriumcarbonat, $CO.OH.ONa$.

Rohstoff. Binatriumcarbonat und Säure, meistens Kohlensäureanhydrid, womöglich aus Quellen, welche dasselbe als Nebenproduct liefern, z. B. gährende Flüssigkeiten (Most, Bierwürze, Branntweinmaische).

Fabrikation. Man lässt Kohlensäureanhydrid auf Binatriumcarbonat einwirken: $CO_2 + CO(ONa)_2 + H_2O = 2CO.OH.ONa$.

Ein Gemenge von krystallisirtem und verwittertem Binatriumcarbonat wird in flacher Schicht (Schalen) den Kohlensäureanhydridquellen ausgesetzt. Anfangs bildet sich dabei Sesquicarbonat: $CO(ONa)_2, 2CO.OH.ONa, 2H_2O$.

8) Verarbeitung der Sodarückstände*).

Die Verarbeitung der Sodarückstände hat nicht allein den Zweck, von den in diese übergegangenen 80 Proc. Schwefel, welcher aus der Schwefelsäure bezhgw. aus dem Schwefel stammt, die zur Erzeugung des Binatriumsulfats beim Le Blanc-Processe verbraucht wurden, möglichst viel wiederzugewinnen, und die bergeweis bei den Fabriken sich anhäufenden, daher ausgedehnte Bodenflächen beanspruchenden Massen zu beseitigen, [neben jedem Kilogramm Soda entstehen $1^1/_2$ Kg. Sodarückstand!] sondern namentlich auch den in hohem Grade gesundheitsschädlichen Einfluss des letzteren auszuschliessen.

Durch die Einwirkung der Luft werden aus den Rückständen (s. u.) unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zunächst Sulfite und Hyposulfite des Calciums (und Natriums) gebildet und daneben Schwefel abgeschieden. Der letztere vereinigt sich mit unverändertem Calciumsulfid zu löslichen Polysulfiden, welche neben den erwähnten Salzen durch atmosphärische Niederschläge ausgelaugt und in benachbarte Bäche, Flüsse und Brunnen geführt werden. In diesen erleiden die Verbindungen, namentlich in Berührung mit Luft, eine abermalige Zersetzung, welche unter Abscheidung von Schwefel, zuletzt von Calciumsulfat, zur Bildung grosser Mengen von Schwefelwasserstoff Veranlassung giebt und dadurch unberechenbaren Schaden herbeiführt. Der Process verläuft nicht sehr rasch und wird dadurch weniger gefährlich, dass die Haufen der Rückstände rasch an der Oberfläche erhärten und so einen für die Zersetzungsstoffe (Luft und Regen) nur langsam durchdringbaren Mantel bilden.

Vorschläge, die Rückstände, weil sie leicht erhärten (s. u.), mit Sand gemischt zu Bausteinen, als Baumaterial zu Fusswegen, zur Herstellung von Ziegeln zu verwenden, sind nicht allgemein zur Ausführung gelangt. Neuerdings hat man versucht, aus denselben einen dem Scott'schen ähnlichen Cement (s. d.) zu brennen. In grösster Ausdehnung werden sie auf I. Schwefel oder II. auf Natriumhyposulfit verarbeitet. Viele (namentlich kleinere) Fabriken verzichten noch auf eine Ausbeutung.

I. *Verarbeitung der Sodarückstände auf Schwefel.*

Erzeugnisse und Verwendung. Raffinirter Schwefel (S. 284), meistens in der Zündhölzchen-Fabrikation verwandt.

---

*) Ausführl. in F. Tiemann's Artikel in Hofmann's Ber. über d. Entwickelung d. chem. Ind. u. s. w.

Nebenproducte. Bei dem Hofmann'schen Verfahren (s. u.) werden mangansuperoxydreiche Producte für die Chlor- (und Glas-) Fabrikation, ferner Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäuregewinnung, Natriumhyposulfit (S. 317), Natriumsulfat (S. 315) oder Calciumsulfat (in der Papierfabrikation verwandt) gewonnen.

Rohstoff. 1) Der Laugenrückstand von der Sodagewinnung nach Le Blanc, eine dunkel-, im trockenen Zustande hellgraue Masse, welche hauptsächlich aus Calciumsulfid, Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat besteht. [Die Rückstände aus der Silesia bei Saarau haben (Richter 1869) die Zusammensetzung: Calciumsulfid 38,253 Proc. (entsprechend 16—18 Proc. Schwefel), Eisensulfid 1,88 Proc., Calciumhyposulfit 2,687 Proc., Calciumcarbonat 23,147 Proc., Calciumsulfat 1,357 Proc., Kalk (CaO) 6,913 Proc,, Thonerde 2,043 Proc., Natron 2,16 Proc., Kieselsäure, (gebundene) 4,297 Proc., Wasser 2,373 Proc., Sand 7,257 Proc., Kohle 5,93 Proc., Magnesia 0,616 Proc., Calciumsulfid 0,56 Proc.] 2) Salzsäure, mitunter (Verfahren von Hofmann) die salzsäurereichen Rückstandslaugen von der Chlorfabrikation mittelst Braunstein, [dann auch Natriumnitrat].

Fabrikation. Uebersicht. I. Die unlöslichen Calcium- (und Natrium-) sulfide werden durch Oxydation mittelst atmosphärischen Sauerstoffs zu Polysulfiden, Hyposulfiten und Sulfiten löslich gemacht. II. Die so behandelte Masse laugt man aus und scheidet III. den Schwefel aus den in der Lauge enthaltenen Verbindungen durch Salzsäure ab. [Dabei wird der gesundheitsschädliche (s. o.) Rückstand in ein aus Calciumsulfat, -carbonat und -hydroxyd bestehenden und daher ganz unschädlichen Stoff verwandelt. Als weiteren Abfall gewinnt man in den von der Abscheidung des Schwefels bleibenden Laugen das ebenfalls unschädliche Calciumchlorid.] — Nicht zu vermeiden ist bei diesem Processe gegenwärtig noch der Verlust 1) von derjenigen Schwefelmenge, welche Calciumsulfat bildet, 2) von Calciumchlorid, bezhgsw. der Salzsäure.

Theorie. Nach den neuesten Untersuchungen über die Schwefelregeneration (Stahlschmidt 1872) enthalten die aus den oxydirten Rückständen gewonnenen Laugen 1) Calciumoxytetrasulfid: $4CaO, CaS_4, 18H_2O$ (dasselbe lässt sich durch Alkohol aus den Laugen fällen), 2) Calciumpentasulfid: CaS_5, 3) Sulfite, Hyposulfite und Hydrosulfide des Calciums und Natriums und kleine Mengen von Calcium-

sulfat. Das an sich in Wasser schwer lösliche Calciumsulfid wird durch Sulfite, mit denen es sich chemisch verbindet, z. B. $SO_2 . OCa$, $2 CaS$, $6 H_2O$, in Lösung gebracht und gehalten. Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile ist in den verschiedenen Fabriken ein verschiedenes. Die Auffassung Stahlschmidt's über die Abscheidung des Schwefels aus den Laugen durch Salzsäure ist folgende:*)

Salzsäure zersetzt zunächst die Polysulfide unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welch letzterer vorhandene Sulfite in Hyposulfite überführt. Fügt man jetzt neue Mengen von Salzsäure hinzu, so wird aus einem Theile des gelösten Hyposulfites unter Schwefelabscheidung Schwefligsäureanhydrid in Freiheit gesetzt, welches auf unzersetztes Hyposulfit einwirkt, dieses nach einer längst bekannten, von Plessy zuerst für die correspondirenden Alkalimetallverbindungen festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung: $2 R_2S_2O_3 + 3 SO_2 = 2 R_2S_3O_6 + S$ erfolgt, in Trithionat verwandelnd. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, tritt freies Schwefligsäureanhydrid auf und gleichzeitig zerfällt das früher gebildete Trithionat, besonders wenn man erwärmt, in Schwefligsäureanhydrid und Gyps. Schwefligsäureanhydrid wirkt genau wie Salzsäure, nur wird dabei statt des Calciumchlorids Calciumsulfid erhalten; aus der letzteren Verbindung und dem in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff wird Calciumhyposulfit gebildet. Sobald schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, kann Trithionat entstehen, welches bei dem späteren Hinzufügen von Salzsäure in Gyps und schweflige Säure zerfallen wird. Die angedeuteten Processe verlaufen nie scharf nacheinander. Wenn man daher ein Gemisch von Hyposulfiten und Polysulfiden plötzlich mit einer grösseren Menge Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zuletzt stark rührt, so können schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auch neben einander auftreten und sich eventuell unter Bildung einer geringen Menge von Pentathionsäure zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen. Die Pentathionsäure wird bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Gyps Veranlassung geben. Die Ausfällung des Schwefels erfolgt daher am besten und vollständigsten, wenn freies Schwefligsäureanhydrid in der bereits mit Salzsäure versetzten Lauge genau in solcher Menge vorhanden ist, dass in der hinzugefügten frischen Lauge alle Sulfid- und Hydrosulfidverbindungen in Hyposulfite übergeführt werden. Diese Hyposulfite sollten bei einer vollkommenen Leitung des Processes durch eine neue Quantität Salzsäure gerade auf in freies Schwefligsäureanhydrid und Schwefel zersetzt werden, welches erstere wiederum ausschliesslich zur Umwandlung von Sulfiden und Hydrosulfiden in Hyposulfite dienen müsste u. s. f. Da aber die Flüssigkeit, welche man fortlässt, neutral sein muss, so wird mit derselben stets eine geringe Menge Schwefel in der Form von ge-

*) Im Auszuge aus Hofmann's Ber. über d. Entwickelung u. s. w.

löstem Calciumhyposulfit verloren gehen. Diese Auffassung wird durch die Erfahrung der Praktiker gestützt. Dieselben lassen stets einen Theil der zersetzten Flüssigkeit im Bottich zurück, fügen neue Mengen von Salzsäure und danach von den Schwefellaugen hinzu und vermeiden so jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder Schwefligsäureanhydrid.

Die **Ausführung** geschieht auf drei verschiedenen Wegen: 1) nach Guckelberger und Mond (1863 in England patententirt), 2) nach Schaffner (1865 patentirt, aber schon seit 1862 betrieben), 3) nach P. W. Hofmann (1866 patentirt). [Schon 1836 sind Versuche zur Wiedergewinnung des Schwefels von Leighton, 1838 von Gossage gemacht worden.] In den meisten Fabriken verknüpft man die gelungensten Theile jedes dieser drei Verfahren: Man oxydirt die Rückstände nach Hofmann, fällt den Schwefel nach Mond und raffinirt ihn nach Schaffner.

Nach Schaffner werden die Rückstände zuerst einen Monat lang in Haufen der freiwilligen, langsamen Oxydation ausgesetzt, darauf in einem Schank'schen System von Laugekästen (S. 12) systematisch ausgelaugt. Dieses Verfahren: Oxydiren und darauf folgendes Auslaugen, wird zwei- bis dreimal nacheinander ausgeführt. Früher schaffte man das Material zur Oxydation aus den Laugekästen in Gruben, jetzt arbeitet man rascher (in sechs bis acht Stunden statt in vier Wochen), allerdings auch nicht so ergiebig (es werden weniger Polysulfide gebildet), dadurch, dass man die Oxydation gleich in den Laugekästen vornimmt und durch Einpressen von heissen Kamingasen beschleunigt. Um bei der Abscheidung des Schwefels aus der Lauge jeden Verlust durch Entweichen von gasförmigen Schwefelverbindungen (Schwefligsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff) zu vermeiden, wird die Zersetzung in zwei verschliessbaren, nebeneinanderstehenden Gefässen aus Gusseisen oder Stein vorgenommen. Man zersetzt zunächst Lauge in dem einen Gefässe (I) durch Salzsäure und leitet die dabei sich entwickelnden Gase durch ein Rohr in die im zweiten (II) befindliche, noch nicht zersetzte Lauge, welche dieselben absorbirt und mit ihnen in Reaction tritt. Nach Vollendung der Zersetzung im Gefäss I wird dasselbe entleert, mit neuer Lauge beschickt und darauf die Zersetzung im Gefäss II vorgenommen. Auch hier gestattet ein Rohr, die sich entwickeln-

den Gase in die frisch eingefüllte Lauge von I zu führen. Der Verlauf der Reactionen gestaltet sich folgendermassen: *)

Lässt man in eines der mit Lauge gefüllten Gefässe Salzsäure eintreten, so wird unter Schwefelabscheidung zunächst Schwefelwasserstoff (aus den Polysulfiden), später Schwefligsäureanhydrid (aus den Hyposulfiten) entwickelt; dieses letztere verwandelt die Polysulfide in dem zweiten Zersetzungsgefässe unter Schwefelabscheidung in Hyposulfite. Um die letzten Spuren von Schwefligsäureanhydrid auszutreiben, lässt man in die mit Salzsäure versetzte Lauge gegen Ende der Operation heissen Wasserdampf eintreten. Die Flüssigkeit aus dem ersten Zersetzungsgefässe wird darauf in ein grösseres Bassin abgezogen; sie besteht aus einer neutralen Calciumchloridlösung, in welcher ein feinkörniger, sich nach einiger Zeit gut absetzender Niederschlag von unreinem Schwefel suspendirt ist. Das Gefäss wird mit neuen Mengen frischer Schwefellauge beschickt. Fügt man jetzt zu der im zweiten Gefässe befindlichen, bereits mit schwefliger Säure behandelten Lösung Salzsäure, so tritt, da die Polysulfide derselben durch Schwefligsäureanhydrid zersetzt sind, unter Schwefelabscheidung nur noch eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid ein, welche aus der frischen Lauge im ersten Gefässe wiederum Schwefel abscheidet und die Polysulfide derselben in Hyposulfite verwandelt. Es kann daher überhaupt nur einmal, bei Beginn einer Operation eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintreten.

Um den so gewonnenen Schwefel von dem mit ihm vermengten Calciumsulfat, -chlorid und Arsensulfid (das letztere aus den Kiesen von der Schwefelsäurefabrikation herstammend) zu befreien, wird er mit Wasser gewaschen, darauf in Breiform unter Zusatz von etwas Kalkmilch mit Wasserdampf von $1^3/_4$ Atmosphären unter fortwährendem Rühren behandelt. Dabei schmilzt der Schwefel und sammelt sich am Boden des Gefässes an. Das Calciumchlorid wird vom Wasser gelöst und etwa vorhandene freie Säure durch die Kalkmilch neutralisirt. Ein Theil der letzteren geht in Calciumsulfid über, verbindet sich in dieser Gestalt mit dem etwa vorhandenen Arsensulfid zu löslichem Calciumarsensulfid und veranlasst dadurch die Entfernung des ersteren. Das Calciumsulfat wird als feines Krystallmehl in der über dem geschmolzenen Schwefel befindlichen wässrigen Lösung suspendirt. Man zieht den Schwefel ab und giesst ihn in Schalenformen.

Nach Mond, der bei der Ausbildung seines Verfahrens anfangs im Auftrage von Guckelberger arbeitete, werden die Rückstände unmittelbar nach der Beendigung des Auslaugens der Soda in den Laugekästen selbst, (deren Zahl daher verdreifacht werden muss) mittelst Luft, welche man unter

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über d. Entwickelung u. s. w.

$1^1/_2$—16 Cm. Wasserdruck durch sie hindurchpresst, oxydirt. Dabei erhitzen sich dieselben bis auf 94° C., entwickeln Wasserdämpfe und an ihrer Oberfläche erscheinen weisse, glänzende Flecken. An der Intensität, mit der diese Erscheinungen auftreten, wird die Vollendung der Reaction erkannt. Man laugt die Masse darauf methodisch aus und wiederholt den Doppelprocess: Oxydiren und Laugen je nach der Porosität des Materials drei- bis sechsmal.

Die Ausfällung der Schwefellauge mit Salzsäure wird in hölzernen, verschlossenen Bottichen, die mit Rührwerk versehen sind, in welche ein Rohr zur Einführung von Wasserdampf mündet und aus denen ein anderes Rohr die etwa entwickelten Gase ableitet, vorgenommen. Lässt man abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge in dem richtigen Verhältniss (s. o.) eintreten, so erfolgt die Zersetzung ohne jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Mond fasst die Umsetzung nach der Gleichung: $SO_2.O.SCa + 2CaS_x + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2S + 2_x S$ auf und will daher den Zusatz von Schwefellauge so geregelt und (s. u.) beaufsichtigt haben, dass das Verhältniss der im Bottich befindlichen Hyposulfite zu den in der Schwefellauge zugesetzten Polysulfiden 1 : 2 betrage.

Man lässt die Temperatur beim Ausfällen nicht unter 40° C. sinken, weil sich sonst der Schwefel nicht vollständig absetzt, und nicht über 60° C. steigen, um die Bildung von Calciumsulfat möglichst auszuschliessen. Der Schwefel wurde nach der ursprünglichen, kaum mehr beobachteten Vorschrift von Mond (man reinigt ihn jetzt allgemein nach Schaffner) ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen.

Schlammige Rückstände lassen sich nicht mit Vortheil unmittelbar nach dem Mond'schen Verfahren oxydiren. Es bilden sich dabei freie, die Oxydation hindernde Canäle; man oxydirt daher lieber in solchem Falle in Haufen.

Guckelberger verfährt wie Mond, oxydirt nur in Haufen und mischt die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten in der Weise, dass Hyposulfite und Polysulfide in dem zur Umsetzung ohne Gasentwickelung richtigen Verhältniss vorhanden sind.

Das *Verfahren von P. W. Hofmann* verknüpft die Wiedergewinnung des Schwefels mit der Wiederbelebung der bei der Chlorkalkfabrikation bleibenden Manganlaugen (S. 391). Die in letzteren noch enthaltene freie Salzsäure, sowie das vorhandene Eisenchlorid bewirken die Abscheidung des Schwefels aus den Schwefellaugen. Diese letzteren fällen dabei zugleich das Mangan als Mangansulfür. Der Schwefel

des Mangansulfürs wird durch Rösten des letzteren vor Bleikammern zu gute gemacht. Aus den hierbei bleibenden Manganoxyden erzeugt man durch Erhitzung mit Natriumnitrat, gleichfalls vor den Bleikammern, an Mangansuperoxyd reiche Verbindungen unter Bildung von Untersalpetersäure welche die Oxydation des Schwefligsäureanhydrids bewirkt. [Häufig werden dabei noch eisenfreie Manganoxyde für die Glasfabrikation und Natriumsulfat, bezhgw. Calciumsulfat, welch letzteres zum Fällen der Masse in der Papierfabrikation geschätzt ist, gewonnen.] Das anscheinend verwickelte Verfahren ist keineswegs unvortheilhaft. Es findet sich z. B. in Dieuze (Lothringen) im Betrieb: (S. Einlage.)

Man mischt den Sodarückstand [1] mit dem [bei 4] gewonnenen Eisensulfid, weil dieses erfahrungsmässig die Oxydation beschleunigt. Die letztere wird in Haufen ausgeführt, sie dauert das erste Mal (Bildung von vorwiegend Polysulfiden) 6—7, das zweite und dritte Mal (Bildung von vorwiegend Sulfit und Hyposulfit) nur je 3 Tage. Das Auslaugen geschieht methodisch, man gewinnt eine Lösung von 14—16° B. — Auf jede Fällung (des Schwefels, des Eisensulfids, des Mangansulfids u. s. w.) folgt eine Klärung der Flüssigkeit. Um das beim Zusammentreten der Mangan- und Schwefellaugen möglicherweise im Anfange auftretende Schwefelwasserstoffgas unschädlich und nutzbar zu machen, lässt man die beiden Lösungen in einem kegelförmigen Gefässe zusammenfliessen, in dessen Spitze sich das etwa entwickelte Gas ansammelt. Es wird von hier auf einen Heerd geleitet, auf dem es zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt. Dieses Schwefligsäureanhydrid führt man (s. Tabelle) in einen mit „eaux jaunes sulfurées“ zu zwei Drittel angefüllten Bottich, in welchem die Umsetzung der Polysulfide mit Schwefligsäureanhydrid zu Schwefel und Hyposulfit stattfindet. Die beiden Röhren, welche die Manganlauge einerseits, die Schwefellauge andererseits in das kegelförmige Gefäss einführen, münden wenige Zoll über dem Boden desselben. Der Zufluss ist ein ununterbrochener, ebenso fliessen die Laugen fortwährend aus zwei der Spitze näher gelegenen Oeffnungen in den mit eingelegtem Siebdoppelboden versehenen Absatzbottich ab. Wurde zu viel Schwefellauge zugesetzt, so ist der abgeschiedene Schwefel durch Eisensulfid schwarz gefärbt. — Die Ausbeute an oxydationsfähigen Stickstoffsauerstoffverbindungen beim Glühen des, Mangansulfat enthaltenden, Rückstandes mit Natriumnitrat ist, wenn man, um die Zersetzung des Mangansuperoxyds zu vermeiden, bei niedriger Temperatur arbeitet (Richters), nur gering.

Die Verwendung der stets viel Salzsäure enthaltenden Manganlaugen an Stelle von Salzsäure findet auch in den anderen Verfahren, z. B. dem von Schaffner, bei hohem Preise der Salzsäure statt. In diesem Falle wird das Eisenchlorid in der Manganlauge vor Verwendung derselben erst durch Schwefellauge zu Chlorür reducirt.

Chemische Aufsicht. Betrieb. Der Gehalt der *Schwefel-*

laugen an Hyposulfit und Sulfit wird vor und nach dem Ausfällen der Sulfide mittelst Zinkacetat durch Titrirung mit Jod ermittelt. — Beim *Hofmann'schen Verfahren* erfährt man die Vollendung der Ausfällung des Eisens daran, dass im Filtrat durch gelbe Schwefellauge kein schwarzer Niederschlag (von Eisensulfür), sondern ein fleischrother (von Mangansulfür) erzeugt wird.

II. *Verarbeitung der Sodarückstände auf Natriumhyposulfit.*

Erzeugnisse und Verwendung. Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit $SO_2SNa.ONa$ s. Allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Rückstand von der Sodafabrikation nach Le Blanc; 2) Natriumsulfat; häufig noch 3) Schwefligsäureanhydrid.

Fabrikation. Nach Schaffner werden an Calciumhyposulfit reiche Schwefellaugen unmittelbar mit der durch vorangehende Titrirung festgestellten Menge Binatriumsulfat umgesetzt: $SO_2.S.OCa + SO_2(ONa)_2 = SO_2.SNa.ONa + SO_2.O_2Ca$. Man gewinnt das Salz aus der abgezogenen Lösung durch Eindampfen und Krystallisirenlassen. — Kopp verfährt ebenso, führt nur vor der Umsetzung mit Binatriumsulfat die in der Schwefellauge vorhandenen Polysulfide durch längere Berührung mit der Luft oder durch Behandlung mit Schwefligsäureanhydrid in Hyposulfite über.

Selten wird Natriumhyposulfit durch längeres Glühen von Natriumsulfat mit Holzkohlenpulver und Behandlung des Reactionsproductes mit Schwefligsäureanhydrid zur Umwandlung desselben in Hyposulfit dargestellt.

9) Verarbeitung von Chlorkalium bezghw. Kaliumsulfat auf Pottasche nach Le Blanc.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Pottasche, reinstes Product des Handels, mit 92—93 Proc. Kaliumcarbonat, 2—3 Proc. Natriumcarbonat, 2 Proc. Kaliumchlorid, 1—2 Proc. Kaliumsulfat (s. Allgem. Theil d. Abschn.); häufig (s. u.) 2) gelbes Blutlaugensalz (S. 120). **Nebenproducte** (die gleichen wie bei der Sodafabrikation nach

Le Blanc) schwefelreiche Rückstände, bei der Verwendung von Chlorkalium Salzsäure.

Rohstoffe. 1) Kaliumsulfat bezhgsw. Chlorkalium und Schwefelsäure, 2) Steinkohle, 3) Kreide.

Man nimmt am liebsten das aus der Verarbeitung der Schlempekohle stammende Chlorkalium, weil dasselbe 10—12 Proc. Sulfat enthält und natronfrei ist. — Kohle und Kalk werden möglichst rein (sorgfältiger als in der Sodafabrikation) gewählt. Die Kohle reinigt man erforderlichenfalls durch Setzverfahren (S. 147), weil die durch die Bildung von unlöslichen Kaliumverbindungen (aus den Verunreinigungen der Kohle) bedingten Verluste des grösseren Werthes des Kaliums wegen bedeutender sind als die von den entsprechenden Natriumverbindungen bei der Verarbeitung des Kochsalzes.

Fabrikation. Das Verfahren gleicht genau dem bei der Sodafabrikation nach Le Blanc in Capitel 1) u. 5) beschriebenen. Das Kaliumchlorid wird durch Schwefelsäure in derselben Weise wie dort in Sulfat und Salzsäure umgesetzt; das Sulfat führt man in einem Glühprocess mit Kohle und Calciumcarbonat in Kaliumcarbonat und Calciumsulfid über, laugt die Masse aus und gewinnt die Pottasche durch Eintrocknen der Lauge und Calciniren. Im Allgemeinen sind aber bei der Pottaschefabrikation die Temperaturen niedriger zu halten als dort, weil die Kaliumverbindungen flüchtiger sind als die des Natriums und weil der dadurch bedingte Verlust des grösseren Werthes des Kaliums wegen bedeutender ist. Eine Schwierigkeit liegt noch darin, dass man der Leichtlöslichkeit des Kaliumcarbonates wegen dasselbe nicht aussoggen und daher keine verunreinigenden Salze, z. B. Schwefelverbindungen, wie bei der Sodafabrikation in die Mutterlaugen drängen kann. Man hat diesen Uebelstand aber durch Carbonisirung der Laugen und damit Zerstörung jener Verbindungen beseitigt. — Bei der Verwendung stickstoffreicher Kohle (z. B. englischer) wird eine, den Betrieb früher erschwerende, jetzt aber die Nebengewinnung von gelbem Blutlaugensalz (1 Proc. der erzeugten Pottasche) gestattende Menge von Kaliumcyanid gebildet. Neben dem noch in der Lauge enthaltenen Kaliumsulfat scheidet sich beim Eindampfen der carbonisirten Lauge auf 50° B., bedingt durch den Eisengehalt der letzteren, gelbes Blutlaugensalz ab und kann durch Auslaugen mit heissem Wasser vom Kaliumsulfat getrennt und durch Eindampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren schön rein erhalten werden.

Die Nebenproducte, Salzsäure und calciumsulfidhaltige Abfälle, werden, wie im Cap. 2, 3, 4 u. 8 beschrieben, verarbeitet.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Theil d. Abschn. u. Cap. 5).

10) Fabrikation von Aetzkali.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Aetzkali, Kalihydrat, kaustisches Kali, Kaliumhydroxyd KOH, s. Allg. Th. d. Abschn. **Nebenproducte** (wie bei der Pottaschefabrikation).

Rohstoff. Kaliumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat.

Fabrikation [analog der von Aetznatron]. Das Hydroxyd lässt sich wegen der grossen Löslichkeit von Pottasche nicht aus einer Mutterlauge der letzteren abscheiden. Man bildet daher bei der Reaction zwischen Kaliumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat von vornherein nur Hydroxyd, indem man den Kohlezusatz erhöht [$SO_2(OK)_2 + 5C + CO.O_2Ca = K_2O + CaS + 6CO$], sofort mit Wasser von 50° C. auslaugt, die Lauge eindampft, von den sich dabei ausscheidenden Salzen (Sulfaten und Chloriden) befreit und zur Trockne bringt. [Man pflegt die dünnen Laugen bis auf 1,25 spec. Gewicht im Betriebsdampfkessel oder in offenen Pfannen einzudampfen. — Soll das Präparat chemisch rein werden, so verwendet man reinsten Rohstoff und nimmt die letzte Concentration in einer Silberschale vor.]

Selten wird Kaliumhydroxyd noch durch Umsetzung von Aschenlauge oder Pottaschenlösung mit Calciumcarbonat: $CO(OK)_2 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CO.O_2Ca$ dargestellt. Bei der Verwendung von Holzasche mischt man das Calciumcarbonat mit der Asche, benetzt die Masse und laugt sie nun im Aescher (S. 377), wie bei der Pottaschefabrikation aus. Dabei bleibt, wie dort, sog. Seifensiederasche (S. 375) im Rückstande. — Bei der Verwendung von Pottasche kocht man mit Kalkmilch, bis eine klare Probe keine Kohlensäure mehr enthält (in Berührung mit Säure nicht mehr braust).

Chemische Aufsicht. Der Gehalt des *Aetzkali* an Kaliumhydroxyd wird alkalimetrisch, wofern es sich in Lösung befindet (annähernd genau), aräometrisch ermittelt, s. Allgem. Theil d. Abschn.

β) Darstellung der Carbonate bezhgsw. Hydroxyde nach anderen Verfahren.

Die bemerkenswertheren von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Verfahren, die Carbonate auf anderem

Wege als nach Le Blanc darzustellen, schliessen sich entweder a) jenem Processe insoweit an, als sie α) die Bildung von Sulfat auf billigere Weise zu erreichen streben oder β) die Ueberführung des Sulfates in Carbonat ökonomischer zu machen suchen. Oder sie suchen b) die Verwandelung des Natriumchlorids in Natriumcarbonat auf eine von dem Le Blanc'schen Verfahren ganz abweichende Weise zu vollziehen. Von den letzteren hat gegenwärtig nur der sog. Ammoniakprocess Aussicht auf allgemeinen Erfolg.

a) Verfahren, welche sich dem von Le Blanc anschliessen.

α) *Solche, welche Natriumchlorid durch ein billigeres Mittel als Schwefelsäure in Sulfat zu verwandeln suchen.* Von diesen ist das, bei dem die Natriumchlorid und Magnesiumsulfat enthaltenden Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen, sowie die entsprechenden Mutterlaugensalze der Steinsalzbergwerke bei niedriger Temperatur umgesetzt werden: $2NaCl + SO_2.O_2Mg = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$ nicht in einem der Nachfrage entsprechenden Umfange ausführbar. — Die grösste Bedeutung besitzt der von Hargreaves & Robinson erfundene Process, nach welchem bereits 8 Fabriken in England arbeiten. Derselbe besteht darin, das Natriumchlorid anstatt mit Schwefelsäure mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Luft und Wasserdampf bei Rothgluth zu behandeln $2NaCl + SO_2 + H_2O + O = SO_2(ONa)_2 + 2HCl$. (Ausführlich beschrieben S. 387.)

β) *Verfahren, welche eine ökonomischere Verwandlung des Sulfates in Carbonat erstreben.*

Der Kopp'sche Process (in einer Fabrik in Manchester im Betrieb) arbeitet wie der von Le Blanc. Er sucht nur eine bequemere Wiedergewinnung des Schwefels bei der Ueberführung des Sulfates in Carbonat durch Anwendung von Eisenoxyd an Stelle von Kalk zu erreichen. Es bildet sich dann beim Glühen des Sulfates mit Eisenoxyd hauptsächlich Eisensulfid, welches sofort wieder zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid geröstet werden kann; dabei regenerirt man gleichzeitig Eisenoxyd: $3SO_2(ONa)_2 + 2Fe_2O_3 + 16C$ (im Sodaofen geglüht) $= Fe_4Na_6S_3 + 14CO + 2CO_2$. Die Eisennatriumschwefelverbindung absorbirt Sauerstoff aus der Luft und wird durch Kohlensäureanhydrid, mit dem man sie sättigt, umgesetzt: $Fe_4Na_6S_3 + 2O + 2CO_2 = 2CO(ONa)_2 + Fe_4Na_2S_3$ [nach Stromeyer findet die Sodabildung schon im I. Processe statt]. Bei dem nun folgenden methodischen Auslaugen (bei etwa 35° C.) bleibt das Natriumeisensulfid ($Fe_4Na_2S_3$) ungelöst. Es wird geröstet: $Fe_4Na_2S_3 + 14O$

$= 2Fe_2O_3 + SO_2(Na)_2 + 2SO_2$; das Sulfat gewinnt man aus dem Röstproduct durch Auslaugen, das Eisenoxyd wird von neuem wie oben benutzt, seine Brauchbarkeit nimmt aber fortschreitend ab. — Die gewonnene Soda enthält 80—95 Proc. Natriumcarbonat.

Die glatte und einfache Umsetzung mittelst Barymhydroxyd: $SO_2(ONa)_2 + Ba(OH)_2 = 2NaOH + SO_2.O_2Ba$ ist bislang durch die Kostspieligkeit der Darstellung des letzteren unmöglich gewesen. Das so gewonnene Natriumhydroxyd würde seiner Reinheit wegen für fast alle Fälle wie Soda verwandt werden können. — Die Anwendung von Strontiumhydroxyd besässe vor der von Baryumhydroxyd noch den Vorzug, dass sich Strontiumsulfat durch Ammoncarbonat leicht in Strontiumcarbonat und dieses durch Glühen leicht in Strontiumhydroxyd überführen liesse.

Ein neuerdings von Lunge beschriebenes, früher schon einmal patentirtes Verfahren besteht darin, das Sulfat mit Monobaryumcarbonat umzusetzen: $(CO)_2.(OH)_2.O_2Ba + SO_2(ONa)_2 = 2CO.ONa.OH + SO_2.O_2Ba$ und das dabei entstehende Mononatriumcarbonat durch Erhitzen in Soda überzuführen: $2CO.ONa.OH = CO(ONa)_2 + CO_2 + H_2O$. Das Verfahren ist theurer als das nach Le Blanc, liefert aber diesem gegenüber ein reineres Product und eine grössere Ausbeute ($^1/_2$ Proc. Verlust an Natrium gegen 12—15 Proc. beim Le Blanc-Process). — Man presst durch (geschlossene) Umsetzungsgefässe, welche Binatriumsulfatlösung (1 Theil Salz in 12 Theilen Wasser) und in dieser vertheilt Baryumcarbonat enthalten, möglichst reines und reiches Kohlensäureanhydrid. Dasselbe wird aus Koks und Kalkstein, sowie durch (s. o.) Erhitzung des Mononatriumcarbonates erzeugt. Dabei bildet sich eben Monobaryumbicarbonat, das sich mit dem Sulfat bequem in Mononatriumcarbonat, welches in Lösung geht, und niederfallendes Baryumsulfat umsetzt. Die Lösung wird eingedampft und das auskrystallisirende Mononatriumcarbonat durch Erhitzung in Soda übergeführt; das Baryumsulfat reducirt man auf der Sohle eines Flammofens mittelst Kohle zu Baryumsulfid (80 Proc. Ausbeute), löst dasselbe und leitet durch diese Lösung diejenige Menge Kohlensäureanhydrid, welche in den Umsetzungsgefässen nicht absorbirt wurde. Man gewinnt auf diese Weise das zur Umsetzung erforderliche Baryumcarbonat immer wieder aus dem gebildeten Baryumsulfat: $BaS + CO_2 + H_2O = CO_2.O_2Ba + H_2S$. Nur der Schwefelwasserstoff (also der Schwefel aus der Schwefelsäure des Sulfates) geht, da noch keine bequeme Methode, ihn zu verwerthen, gefunden wurde, verloren. Man leitet denselben bislang (nur zur Beseitigung) in die Abfalllaugen der Chlorfabrikation.

Vielfach sind auch Verfahren versucht und patentirt worden, das Sulfat durch Kohle zu Sulfid zu reduciren: $SO_2(ONa)_2 + 2C = SNa_2 + 2CO_2$ und das gebildete Sulfid durch Kohlensäureanhydrid zu zersetzen: $SNa_2 + CO_2 + H_2O = CO(ONa)_2 + SH_2$. Wird das Schwefelwasserstoffgas wie bei der Reinigung des Leuchtgases mit Eisenoxyd in Berührung gebracht, so bildet sich wie dort Eisensulfid, dessen Schwefelgehalt man durch Rösten der Verbindung nutzbar machen kann.

b) Verfahren, welche nach einem von dem Le Blanc'schen ganz abweichendem Processe Natriumchlorid in Soda zu verwandeln suchen.

Ammoniaksodaprocess. I. Eine gesättigte Kochsalzlösung wird nach einander zunächst mit Ammoniak, darauf mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, um Monoammoncarbonat $CO . OH . ONH_4$ zu bilden, welches sich darauf mit Kochsalz in Mononatriumcarbonat $CO.OH.ONa$ das (abgeschieden wird), und Salmiak zerlegt: $2\,NaCl + 2\,CO.OH.ONH_4 = 2\,CO.OH.ONa + 2\,NH_4Cl$. II. Durch Erhitzung des Mononatriumcarbonates wird dasselbe in Binatriumcarbonat (Soda) und Kohlensäureanhydrid zerlegt: $2\,CO.OH.ONa = CO(ONa)_2 + CO_2 + H_2O$. Das Kohlensäureanhydrid wird von neuem zur Bildung von Monoammoncarbonat verwandt. Aus der bei I. gebildeten Salmiaklösung gewinnt man III. durch Erhitzung mit Kalk das Ammoniak ebenfalls stets wieder: $2\,NH_4Cl + CaO = 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O$, so dass das Verfahren einen fortwährenden Kreislauf darstellt, in den nur das Kochsalz eingeführt zu werden braucht, während allein die Soda denselben verlässt. Nur Kalk und Salzsäure gehen bei jedem Rundgang verloren. Doch auch dieses lässt sich durch Ersetzung des Kalkes in III. durch Magnesia vermeiden: III[a]. $2\,NH_4Cl + MgO = 2\,NH_3 + MgCl_2$; da man den grössten Theil des Magnesiumchlorids beim Erhitzen mit Wasserdampf in Magnesia und Salzsäure zerlegen kann: IV. $2\,MgCl_2 + H_2O = MgO, MgCl_2 + 2\,HCl$. Während so der grösste Theil der Salzsäure gewonnen wird, tritt die Mgnesia mit frischen Mengen Kochsalz von neuem in den Kreislauf ein.

Schon 1838 wurde der dem Verfahren zu Grunde liegende Gedanke zum ersten Male patentirt; die weitere Ausbildung zur heutigen Gestalt hat es durch die Bemühungen von Solvay, Schlösing, Rolland, Honigemann, Gerstenhöfer u. A. empfangen. Die grossen, ursprünglich an dasselbe geknüpften Erwartungen haben sich noch nicht erfüllt. Der Process ist gegenwärtig vielleicht in einer die allgemeine Benutzung ermöglichenden Entwickelung begriffen.*) Von den bei der Ausführung zu überwindenden Schwierigkeiten liegt eine wesentliche darin, dass aus einer Lösung von Mononatriumcarbonat $(CO . OH . ONa)$ und Ammonchlorid beim Verdunsten selbst bei gewöhnlicher Temperatur alles Natrium als Koch-

*) Nach neuesten Mittheilungen von R. von Wagner bürgert sich der „*Solvayprocess*“ (s. u.) jetzt in der That ein und wird voraussichtlich das Verfahreu von Le Blanc vielerorts verdrängen.

salz auskrystallisirt. Dadurch geht ein Drittel Kochsalz beim Processe verloren. Ueberhaupt ist die genaue Erforschung der verschiedenen in Frage kommenden Löslichkeitsverhältnisse für die Entwickelung desselben von grösster Bedeutung.

Die Ausführung ist nach den verschiedenen Patenten eine verschiedene. Solvay, der in Couillet im Hennegau jährlich 4000 T. darstellt, soll zunächst eine concentrirte, erforderlichenfalls durch systematisches Laugen von Steinsalz gewonnene, Natriumchloridlösung in einem cylindrischen Gefässe aus Eisenblech mit Ammoniakgas, welches durch einen eingelegten Siebboden in dasselbe eintritt, sättigen. Dabei wird das Volum der Lösung vergrössert, das spec. Gewicht herabgedrückt, eine Eigenschaft, die der Erfinder verwerthet, um eine Selbstregulirung des Zu- und Abflusses zu bewirken. Ueberhaupt benutzt er den Unterschied des spec. Gew. der communicirenden Lösungen zur Selbstregulirung ihrer Fortbewegung. Die Flüssigkeit gelangt, nachdem sie gekühlt worden ist, [die Ammoniakabsorption hatte Temperaturerhöhung bewirkt] in den Absorber, einen 11—16 M. hohen Cylinder von Eisenblech, der mit etwa 10 durchlöcherten Scheiben ausgesetzt ist. In diesem findet zunächst die Bildung von Monoammoncarbonat [das Kohlensäureanhydrid wird mit $1^1/_2$ bis 2 Atmosphärendruck eingetrieben], dann auch die von Mononatriumcarbonat statt. Das letztere enthält etwa 6 Proc. Monoammoncarbonat und zwar um so weniger davon, je mehr Natrium-. chlorid vorhanden ist, weshalb man stets einen Ueberschuss von letzterem nimmt. In Lösung sind ungefähr 12 Proc. Natriumchlorid. Etwa alle 30 Minuten ist diese Umsetzung vollendet. Das Mononatriumcarbonat wird auf einem Vacuumfilter gesammelt, ein wenig gewaschen, darauf in einem Cylinder oder Kessel, in dem das Salz auf mit Dampf oder direct geheizten Platten durch ein Rührwerk (Schabemesser) fortwährend bewegt wird, zugleich getrocknet und in Binatriumcarbonat (Soda) verwandelt. Das entweichende Kohlensäureanhydrid saugt man mittelst einer Luftpumpe fort, befreit es durch Waschen von Ammoniak und presst es wieder in den Absorber. — Die Production von 5 T. 90procentiger Soda erfordert 10 T. Kochsalz, 10 T. Steinkohle, 250 Kg. Salmiak (zur Deckung des Verlustes bei der Fabrikation), 7,5 T. Kalkstein, [eine kleine Menge Schwefelsäure von 50° B., um das Ammoniak der Feuergase, (welche die Ammoniaklösung berührt haben), zurückzuhalten]. — Die Productionskosten stellen sich so etwa auf 9 M. gegenüber einem Verkaufspreise von 12—18 M.

Ammoniak-Soda-(Alkohol-)Process. H. de Groussiliers vollzieht den Ammoniak-Sodaprocess [dann auch für die Darstellung von Pottasche aus Kaliumchlorid verwendbar] nicht in wässriger, sondern in weingeistiger Lösung, weil die Natrium- und Kaliumcarbonate in derselben schwer löslich, Ammoniak und Kohlensäureanhydrid dagegen leicht, Salmiak ziemlich leicht löslich sind:

Weingeist von 0,95 Volumgewicht löst Mononatriumcarbonat, CO . ONa . OH und Bikaliumcarbonat, $CO\,(OKa)_2$ schwer, Binatrium-

carbonat CO(ONa)$_2$ und Monokaliumcarbonat CO . OK . OH etwas leichter. Weingeist von 0,94 Volgew. löst die ersteren beiden Salze nur spurenweise, die letzteren beiden schwer. Im Weingeist von 0,90 Volgew. sind alle 4 unlöslich. Beim Zusammentreffen der zur Reaction erforderlichen Verbindungen (s. o.) wird daher ein Carbonat des Natriums bezhgsw. des Kaliums niedergeschlagen, während Salmiak gelöst bleibt. Die Umsetzung vollzieht sich um so vollständiger, je stärker der Weingeist ist. Man kann als solchen die billigen Vor- und Nachlaufalkohole benutzen. — Die praktische Ausführung des Verfahrens ist durch die von W. Siemens dazu construirten continuirlich arbeitenden Apparate*) ermöglicht: In dem cylinderförmigen Umsetzungsapparat wird durch eine mechanische Vorrichtung fortwährend gemahlenes Steinsalz eingeführt. Durch denselben fliesst Weingeist von ungefähr 35 Proc. Gehalt und zugleich strömt gasförmiges Ammoniak und Kohlensäureanhydrid ein. Die Zersetzung geht, indem man sie durch mechanisches Rühren unterstützt, sehr schnell vor sich. Eine im Innern des Apparates befindliche einfache Vorrichtung benutzt das geringe Volgew. des gebildeten Mononatriumcarbonats, um es von dem noch unveränderten Steinsalze zu trennen. Der Weingeist, welcher sich mit Ammonchlorid gesättigt hat, verlässt den Umsetzungsapparat und fliesst in den gleichfalls continuirlich wirkenden Regenerator, wo er mit Kalk unter Erhitzung behandelt wird, und sofort wieder reinen Weingeist und Ammoniakgas liefert. Hierdurch wird die zum Betriebe erforderliche Menge dieser beiden Stoffe eine sehr geringe und ebenso ist in Folge des Umstandes, dass alle Operationen in geschlossenen Gefässen vor sich gehen, der Verlust an Weingeist so klein, dass er für 50 Kg. Soda noch nicht $^1/_2$ Proc. beträgt. Das Mononatriumcarbonat wird in eine continuirlich wirkende Presse geschafft, wo es von dem grössten Theil der anhaftenden Flüssigkeit befreit und zugleich gewaschen wird. Alsdann geht dasselbe in einen Erhitzungsapparat und verlässt diesen als fertiges Product. — Die im Verhältniss zu ihrer Leistungsfähigkeit geringe Grösse der Apparate, die Ersparung fast jeder Handarbeit, der Minderverbrauch an Ammoniak dem Solvay'schen Verfahren gegenüber, die sehr bequeme Art der Wiedergewinnung des Alkohols und Ammoniaks und endlich die anscheinend glückliche Ueberwindung der mechanischen Schwierigkeiten berechtigten zu der bislang aber noch nicht erfüllten Erwartung, dass das Verfahren in der Praxis allgemein angenommen werde.

Nach *Weldon* wird ein Gemenge von Kochsalz und Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter Druck mit wenig Wasser und Kohlensäureanhydrid behandelt: $2\,NaCl + MgO + 2\,CO_2 + H_2O = 2\,CO.OH.ONa + MgCl_2$. Das Mononatriumcarbonat führt man durch Erhitzen in Binatriumcarbonat (Soda), das Magnesiumchlorid in Magnesia und Salzsäure (s. o.) über. [Das Verfahren ist bislang noch nicht in der Praxis ausgeführt].

*) Im Auszuge aus Hofmann's Ber. über d. Entwickelung der chem. Industrie u. s. w.

Durch *Erhitzung von Kochsalz mit Kieselerde und überhitztem Wasserdampf* wird das erstere in Natriumsilicat übergeführt, welches sich a) durch Reaction mit Calciumcarbonat (Kreide) oder b) durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die Lösung in Carbonat verwandeln lässt: a) $SiO(ONa)_2 + CO.O_2Ca = CO(ONa)_2 + SiO.O_2Ca$. b) $SiO(ONa)_2 + CO_2 = CO(ONa)_2 + SiO_2$.

Ein Gemenge von *Kochsalz und Chromoxyd* wird bei Rothgluth durch überhitzten Wasserdampf zersetzt: $2NaCl + Cr_2O_3 + H_2O + 3O = (CrO_2)_2O(ONa)_2 + 2HCl$. Erhitzt man das Pyrochromat $(CrO_2)_2O(ONa)_2$ von neuem mit Kohle auf Rothgluth, so vollzieht sich die Umsetzung: $(CrO_2)_2O(ONa)_2 + 2C = CO(ONa)_2 + Cr_2O_3 + CO$ oder $2(CrO_2)_2O(ONa)_2 + 3C = 2CO(ONa)_2 + 2Cr_2O_3 + CO_2$. Die Soda wird ausgelaugt und das Chromoxyd neu benutzt.

Auch *Bleioxyd* ist zur Umwandelung: $2NaCl + PbO = Na_2O + PbCl_2$ verwandt worden.

b) Ueberführung von Natriumnitrat in Kaliumnitrat.

Gewinnung von Kaliumsalpeter aus Chilisalpeter.

Durch die seit dem Krimkriege gesteigerte Nachfrage nach Salpeter, welcher die Menge des aus Indien eingeführten und des in Plantagen gewonnenen nicht mehr zu genügen vermochte, sind die Verfahren, denselben durch Umsetzung zwischen dem massenweis und billig zu habenden Natriumnitrat und Kaliumsalzen darzustellen, von Nöllner, Grüneberg und Wöllner in solcher Vollendung ausgebildet worden, dass die Gewinnung von Plantagensalpeter in Deutschland, England und Frankreich ganz verdrängt, die Einfuhr von Indien eingeschränkt worden ist.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kaliumsalpeter, Conversionssalpeter, Kaliumnitrat $NO_2.OK$. **Nebenproduct:** Kochsalz (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. 1) Chilisalpeter (s. S. 361). 2) Kaliumverbindungen, meist Kaliumchlorid (seltener Pottasche oder Kaliumhydroxyd).

Fabrikation. Uebersicht. Natriumnitrat und Kaliumchlorid reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander, wohl aber in der Siedhitze: $NO_2.ONa + KCl = NO_2.OK + NaCl$. Dabei kommen die (S. 364) entwickelten Löslichkeitsverhältnisse zwischen Salpeter und Kochsalz in Betracht. Das Natriumchlorid scheidet sich beim Eindampfen aus und wird beseitigt, aus der erkalteten Lauge krystallisirt der Salpeter. Er wird durch Waschen von anhaftendem Kochsalz befreit, gerade so, wie man von diesem in gleicher Weise den ihm anhaftenden Salpeter gewinnt.

Ein kleiner Ueberschuss von Salpeter befördert die Zersetzung. Die letztere verläuft mit Kaliumchlorid vollständiger als mit irgend einem anderen Kaliumsalze, und ist zugleich die billigste.

Ausführung. In Simmering bei Wien, ähnlich in russischen und französischen Fabriken löst man die beiden Salze (das Chlorkalium in nicht unter 80procentiger, den Salpeter in nicht unter 95procentiger Waare) in der vom letzten Process gebliebenen Mutterlauge. Man fügt zu der letzteren vor dem Eintragen der beiden Salzmengen eine Lösung von Natriumnitrat, welche durch systematisches Auslaugen der entleerten Salpetersäcke gewonnen wurde und kocht die Lauge, um aus ihr das gebildete Kochsalz auszuscheiden, gleich darauf auf 1,53 spec. Gew. ein.

Die Zersetzungsgefässe bestehen aus runden, schmiedeeisernen Kesseln, welche mit mechanischem Rührwerk und mit einer Dampfschlange versehen sind. Nach halbstündigem Kochen ist die Zersetzung vollendet. Die Flüssigkeit gelangt in schmiedeeiserne $2^1/_2$ M. im Quadrat weite, 1,6 M. hohe, mit eingelegtem Siebdoppelboden (über welchen Leinwand gespannt ist) versehene Salzfiltrirapparate. Nach 2—3 Stunden wird die vom Kochsalz so getrennte 1,63 spec. Gew. haltende, 95° C. warme Lauge in die Krystallisirgefässe abgezogen und in diesen durch mechanische Rührwerke der Salpeter mehlförmig abgeschieden. Er enthält noch 7—9 Proc. Natriumchlorid, 0,5—0,7 Proc. Magnesiumchlorid und wird daher mit reiner Decklauge gewaschen. Bei einem Gehalte von 0,8—2 Proc. Natriumchlorid muss man ihn durch Umkrystallisation aus Decklauge von reinem Salpeter raffiniren oder mit Wasser waschen. Zur Complementirung einer aus den Eisengefässen herrührenden gelblichen Färbung bleicht man ihn mit etwas Ultramarin, worauf er getrocknet wird. — Das abgeschiedene Kochsalz, welches noch 10—20 Proc. Salpeter enthält, wird nacheinander mit Mutterlauge, dann mit schwacher Lauge, zuletzt mit Wasser (stets heiss) behandelt und dadurch auf einen Gehalt von nur 0,6—0,9 Proc. Salpeter gebracht. Die Mutterlauge pumpt man in das durch abfallenden Dampf stets geheitzte Reservoir, um es von neuem als Umsetzungsmittel zu benutzen. — [Eine Lauge, durch welche 5000 T. hindurchgegangen waren, enthielt 27 Proc. Kaliumnitrat, 20 Proc. Natriumchlorid, 8 Proc. Natriumnitrat, 1 Proc. Binatriumsulfat, 4 Proc. Magnesiumchlorid.]

In England werden entweder äquivalente Mengen der beiden Salze in Wasser gelöst, worauf man die Lösung durch direct eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt. Dann scheidet man aus der geklärten Lauge den Salpeter durch Rühren als feines Krystallmehl ab, wäscht dieses an feinen Gehalt von 0,01 Proc. Natriumchlorid mit Wasser, schleudert es in Centrifugen und macht es trocken. Aus den Mutterlaugen wird durch Soggen der grösste Theil des Natriumchlorids

gewonnen. Beim Erkalten scheidet sich dann wieder Salpeter ab. — Oder man stellt eine Kaliumchloridlösung von 1,200—1,210 Volgew. dar, löst darin die äquivalente Menge Chilisalpeter auf und dampft die Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich ausscheidenden Natriumchlorids auf 1,500 Volgew. ein. Das nun noch niederfallende Natriumchlorid reisst allen Schmutz mit nieder. Aus der Lauge wird der Salpeter durch Rühren mehlförmig abgeschieden und wie das vorhin ausgefischte Kochsalz gewaschen.

Man hat auch die Salze mit einer, zur vollständigen Lösung unzureichenden, Menge Mutterlauge behandelt. Durch mehrstündige Erwärmung unter anhaltendem Rühren gelingt es so eine Flüssigkeit zu gewinnen, welche die ganze Menge des Kaliumnitrats gelöst, fast alles Kochsalz ungelöst enthält. Man verfährt mit ihr so wie bei den anderen Methoden. Die Mutterlauge wird zu neuen Umsetzungen benutzt.

Andere Verfahrungsarten. Ursprünglich (1853) wurde Kaliumhydroxyd mit Natriumnitrat in Reaction gesetzt: $NO_2.ONa + KaOH = NO_2.OK + NaOH$. Der Salpeter krystallisirte aus, man verarbeitete die Lauge auf Natriumhydroxyd. Dann verwandte man Pottasche. Kaliumcarbonat setzt sich bei Siedetemperatur mit dem Salpeter in gewünschter Weise um: $2NO_2.ONa + CO(OKa)_2 = 2NO_2.OK + CO(ONa)_2$. Das wasserfrei sich abscheidende Binatriumcarbonat (Soda) wurde ausgesoggt, aus der im Zersetzungsgefässe bleibenden Lauge krystallisirte dann beim Erkalten der Salpeter. Jedes der beiden Producte befreite man durch Waschen bezhgsw. Auskochen von den ihm anhaftenden Mengen des anderen. Die Pottasche wurde häufig in Gestalt der aus Schlempekohle (s. d.) gewonnenen verwandt, weil dieselbe [was für viele Verwendungen unbequem, für diese gleichgültig war] Soda enthielt. In gleicher Weise ist die Lauge von Seepflanzenasche (s. d.) benützt worden. Es schied sich dann neben der Soda viel Kochsalz aus.

Nach Scherf soll in Amerika wegen des hohen Salzzolles und des hohen Preises der Salzsäure das Natriumnitrat zunächst durch Baryumchlorid in Baryumnitrat übergeführt werden: $2NO_2.ONa + BaCl_2 = (NO_2.O)_2Ba + 2NaCl$. Das Baryumnitrat wird darauf mittelst Kaliumsulfat in Kaliumnitrat und Baryumsulfat (Barytweiss, Blanc fixe), welches man auf diese Weise als Nebenproduct gewinnt, zerlegt: $(NO_2.O)_2Ba + SO_2(OKa)_2 = 2NO_2.OKa + SO_2.O_2.Ba$. — Nach Delafield zersetzt man eine siedende Lösung von Bleinitrat mit Kaliumcarbonat: $(NO_2.O)_2Pb + CO_2(OKa)_2 = 2NO_2.OK + CO.O_2Pb$. Salpeter geht in Lösung, Bleicarbonat, welches als Bleiweiss verwandt werden kann, fällt nieder. [Nicht allgemein eingeführt.]

Chemische Aufsicht. Producte s. Allgem. Theil d. Abschn. **Betrieb.** Zur Erreichung des richtigen Verhältnisses zwischen Kaliumchlorid und Natriumnitrat wird der Gehalt des Chlorkaliums und Chilisalpeters in bekannter Weise festgestellt.

X. Verarbeitung thonerdehaltiger Rohstoffe.

(Gewinnung von Alaun und Aluminiumpräparaten.)

Allgemeines.

Erzeugnisse. 1) Alaun, Kaliumalaun, Aluminiumkaliumsulfat: $(SO_2 . O_2)_3 Al_2$, $SO_2 (OK)_2$, $24 H_2O$ oder $(SO_2 . O_2)_2 Al.K, 12 H_2O$. Derselbe kommt in grösster Menge von allen Alluminiumpräparaten a) (meistens) als Krystallmehl, b) in Gestalt der bekannten Octaëder, c) in Würfeln krystallisirt (in dem aus Italien kommenden römischen Alaun) in den Handel. Der römische, durch anhaftendes Eisenoxyd etwas röthlich gefärbte Alaun ist das reinste Präparat, [2) Neutraler Alaun $(SO_2.O_2)_3 Al_2$, $SO_2(OK)_2$, $Al_2(OH)_6$ ein weisses Pulver, 3) gebrannter Alaun $(SO_2)_3 O_6 Al_2$, $SO_2 (OK)_2$, eine weisse, poröse, zerreibliche Masse], 4) Ammonalaun $(SO_2.O_2)_2 Al.NH_4, 12 H_2O$ kommt in Mehlform (meistens) oder in Octaëdern in den Handel, 5) concentrirter Alaun, schwefelsaure Thonerde, Aluminiumsulfat $(SO_2)_3 O_6 Al_2, 18 H_2O$ platte, viereckige, schwach durchscheinende Tafeln, von weisser, porzellanartiger Farbe, die sich mit dem Messer schneiden lassen und in Wasser leicht löslich sind. Er enthält meist einige Procente Schwefelsäure und Wasser zuviel und ist mit Eisen, Natriumsulfat u. A. verunreinigt. 6) Natriumaluminat, Thonerdenatron $Al(ONa)_3$, oder Al_2O_3, $3 Na_2O$, ein weisses, mit einem Stich ins grünlichgelbe, trocken anzufühlendes Pulver mit 48 Proc. Thonerde, 44 Proc. Natriumoxyd, 8 Proc. Natriumchlorid und -sulfat. [Die Formel erfordert 52,79 Proc. Thonerde und 47,20 Proc. Natron.] Es ist häufig noch durch Kieselsäure und Kohlensäure verunreinigt, wird von kaltem und warmem Wasser gleich leicht gelöst und durch Kohlensäureanhydrid, welches es neben Wasser aus der Luft absor-

birt, zersetzt. In Folge dessen scheidet sich beim Auflösen von Natriumaluminat im Wasser Thonerde ab.

Aluminiumhyposulfit, Aluminiumhypochlorid, Aluminiumsulfit, Aluminiumoxalat, Aluminiumchlorid (unter dem Namen Chloralaun) in Form von Pulver und von Lösung, Aluminiumacetat (eine gummiartige, zerfliessliche Masse) werden, die letztgenannte in ausgedehnter Weise, verwandt, aber nicht im Grossbetriebe und nicht nach Methoden dargestellt, welche von den im wissenschaftlichen Laboratorium benutzten abweichen.

Verwendung. Alle diese Verbindungen fabricirt man nur, um die Thonerde in einer für den Gebrauch geeigneneten Form: löslich, rein, einen bestimmten Gehalt verbürgend, zu liefern. — Die Thonerde besitzt eine grosse Anziehungskraft zu Farbstoffen, wodurch sie die Möglichkeit gewährt, lösliche Farbstoffe aus Lösungen derselben (Farbenbrühen) in fester, unlöslicher Form (Lackfarben) niederzuschlagen. Diese Anziehungskraft, verbunden mit der andern zur Gespinnstfaser bedingen die wichtigste Verwendung derselben als Befestigungs- und Bindemittel (Beize, Mordant) in der Zeugfärberei und -druckerei zwischen solchen Farbstoffen und solchen Faserstoffen, welche an sich keine oder nur eine geringe Anziehung zu einander besitzen. [Für die meisten Fälle ist dabei die Gegenwart von Eisen höchst schädlich.]

Beim „Ansieden" mit Alaun scheidet sich in der Wolle Thonerdehydroxyd ab. Die Einwirkung wird verstärkt durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Zeit, aber auffallender Weise geschwächt durch Vergrösserung des Alaunzusatzes über eine bestimmte Grenze, hin [10 Proc. (von der Wolle) Alaun in fünfhundertfacher Verdünnung].

Auf einer ähnlichen Anziehungskraft der Thonerde für die thierische Hautfaser beruht ihre Verwendung in der Weiss- oder Alaungerberei. Sie haftet fest auf der Haut und schützt dieselbe gegen Fäulniss. — In Gestalt einer Harzsäureverbindung (Harzthonerdeseife), zwischen den Papierfasern erzeugt, macht sie diese (wie Leim) undurchschlagend. — Thonerde als solche oder als eine basische Verbindung in trüben Flüssigkeiten ausgeschieden, reisst beim Niederfallen die trübenden Theilchen mit nieder und wirkt dadurch als Klärungs- und Läuterungsmittel (für Wasser, flüssiges Fett u. A.) — Sie wird ferner zum Conserviren und Härtermachen (Härten) von Gyps und von Sandsteinen verwandt. [Im ersten Falle soll nach neueren Untersuchungen

nicht die Thonerde, sondern die in den Thonerdeverbindungen, namentlich dem Alaun enthaltene Schwefelsäure, dadurch, dass sie das im Gyps enthaltene Calciumcarbonat neutralisirt, wirksam werden.] — Thonerdelösungen machen Gegenstände, welche mit ihnen getränkt sind, schwer verbrennlich und schützen sie vor Fäulniss.

Die Eigenschaft des Alaunmehls, dem Weizenmehl sehr ähnlich (weiss, weich, locker), dabei schwerer zu sein und dem aus einem solchen Gemisch gebackenen Brot ein schönes Aussehen zu verleihen, hat besonders in England, Frankreich und in den Niederlanden die Verfälschung des Mehles mit Alaun veranlasst. [Dieselbe ist leicht daran zu erkennen, dass eine, kurze Zeit in eine Mischung von Blauholztinctur und Ammoncarbonat gelegte Probe solchen Brotes beim Trocknen violett bis blau wird.]

Ein auf die relative Schwerlöslichkeit des Kalium- und Ammonalauns gegründetes Verfahren, aus dem die Alkalisalze enthaltenden Rübenzuckersyrup diese durch Aluminiumsulfat abzuscheiden, ist bisher nur vorgeschlagen worden.

Von den obengenannten Thonerdeverbindungen sind der Kalium- und der gleichartig wirkende Ammonalaun die geeignetsten Träger der Thonerde, weil sie sich leicht umkrystallisiren und daher leicht in die Form einer reinen, unveränderlichen Verbindung von stets gleichbleibendem Gehalt bringen lassen. — Da, wo der Einfluss der sauren Reaction des gewöhnlichen Alauns in der Färberei und Druckerei schädlich ist, benutzt man den neutralen. — Die Verwendung von Kalium- oder Ammonalaun und damit die Fabrikation des einen oder anderen hängt von dem jedesmaligen Preise der zur Darstellung erforderlichen Kalium- und Ammonsalze ab. Vor der Auffindung der Stassfurter Salzlager wurde in Deutschland mehr Ammonalaun fabricirt, als gegenwärtig. In England geschieht dies noch. — Weil Kalium- und Ammonalaun sehr kostspielige Träger der Thonerde sind, da in ihnen das werthvolle Kalium bezhgsw. Ammon bei der Verwendung verloren gehen, da ferner dem Natriumalaun die wichtige Eigenschaft der Kalium- und Ammonverbindung (Leichtkrystallisirbarkeit) fehlt, so hat man versucht, jene durch das billigere Aluminiumsulfat und Natriumaluminat zu ersetzen. Eines dieser beiden Erzeugnisse wird bei der Fabrikation stets als erstes Rohproduct, aus dem man dann weiter Alaun bildet, gewonnen. Sie sind, weil sie die werthvollen Eigenschaften der Alaune nicht besitzen, nicht leicht krystallisirbar sind, daher leicht fremde

Bestandtheile enthalten, nicht im Stande gewesen, den Alaun zu verdrängen, wohl aber haben sie ihn in einzelnen Zweigen der weniger feinen Zeugfärberei und Druckerei, das Natriumaluminat hat ihn auch in der Fabrikation der Lackfarben ersetzt. [Die mit Natriumaluminat dargestellten Zeug- wie Lackfarben sind häufig von den mit Alaun erhaltenen verschieden; man kann aber dadurch dieselbe Nuance erzielen, dass man das Natriumaluminat in saurer Lösung verwendet.] Sie werden in grossem Umfange auch in der Papierfabrikation (zum Füllen der Papiermasse), das erstere noch zur Darstellung von Milchglas benutzt.

Für den Fall, dass die Anwendung einer sehr leicht zersetzlichen Thonerdeverbindung beim Färben und Drucken der Zeuge erforderlich ist, benutzt man Aluminiumacetat. Dasselbe wird nicht im Grossen, sondern am Orte des Verbrauchs bereitet. Meistens stellt man nicht die reine Verbindung (durch Reaction zwischen Aluminiumsulfat, Blei-, Calcium- oder Natriumacetat), sondern ein Gemisch von Alaun, Kaliumacetat und Kaliumsulfat (Rothbeize) durch Reaction zwischen Alaun und einem der Acetate dar. Am ökonomischsten wird es durch Auflösen der in der Kryolithindustrie als Uebergangsproduct gewonnenen Thonerde in Essigsäure (s. u.) bereitet. [Man benutzt es auch zum Wasserdichtmachen von Geweben.] — Nach Wagner würde in der Färberei und Druckerei Aethylamin ein sehr geeigneter Träger der Thonerde sein, da es dieselbe leicht löst und unter Zurücklassung von Thonerde rasch verdunstet.

Aluminiumhyposulfit wird als Beize, Aluminiumhypochlorid zum Bleichen (Wilson's Bleichflüssigkeit) benutzt, Aluminiumsulfit ist in der Zuckerfabrikation (zum Läutern des Rübensaftes), Aluminiumchlorid (Chloralum, Chloralium) zum Desinficiren, Aluminiumoxalat zum Conserviren der Steine in Vorschlag gebracht. **Statistik.** Die jährliche Production von Alaun und Aluminiumpräparaten beträgt etwa 10000 T. Davon liefert Preussen ein Drittel, das übrige Deutschland ein Zwanzigstel.

Rohstoff. I. Gruppe. Das Material enthält ausser der Thonerde noch die beiden anderen zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile: Schwefelsäure und Kalium: Alaunstein (Alunit), im krystallisirten Zustande $SO_2(OK)_2$, $(SO_2)_3O_6Al_2$, $2Al_2(OH)_6$ und einige Alaunschiefer (s. u.). [Natürlicher Alaun (Federalaun) findet sich nicht in einer die Gewinnung lohnenden Menge.] — II. Gruppe. Das Material enthält neben der Thonerde nur Schwefelsäure bezhgsw. die zur leichten Bildung derselben erforderlichen Elemente: die meisten Alaunschiefer und Alaunerde (mit fein vertheiltem Schwefelkies und Bitumen oder Kohle

durchsetzter Thon). [III. Gruppe. Das Material enthält neben der Thonerde nur Kalium für die Alaunfabrikation: Feldspath (Orthoklas: $Si_3O_7K_2$, $Si_3O_9Al_2$).] IV. Gruppe. Das Material bietet nur Thonerde: Kaolin, Pfeifenthon (Aluminiumsilicat), Kryolith (Aluminiumnatriumfluorid), Bauxit (eisenoxydhaltiges Thonerdehydroxyd), [beim Entphosphorn von Eisenerzen erhaltene Phosphate, vorschlagsweise Hochofenschlacken und natürliche Phosphate.]

Fabrikation. Man stellt aus Gruppe I gleich Alaun, aus Gruppe II zunächst Aluminiumsulfat, aus Gruppe IV zuerst gleichfalls Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat dar. Sollen die beiden letztern nicht Endproducte sein, so wird aus der wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat durch Kaliumsulfat, oder wofern ein leichter als Aluminiumsulfat zersetzbares schwefelsaures Salz (s. B. Ferrosulfat) zugegen ist, durch das billigere Kaliumchlorid Alaun gefällt. Natriumaluminat zerlegt man durch Kohlensäureanhydrid in Soda und Aluminiumhydroxyd, löst letzteres in Schwefelsäure und verfährt mit dem Aluminiumsulfat wie oben.

Der sog. neutrale Alaun: $(SO_2O_2)_2O\,Al_2$, $SO_2(OK)_2$ wird durch Versetzen einer Lösung von gewöhnlichem Alaun mit Thonerdelösung, Alkalicarbonat oder Kalk erhalten. — Gebrannten Alaun $(SO_2O_2)_3Al_2$, $SO_2(OK)_2$ stellt man durch Erhitzen des gewöhnlichen Alaun, nicht ganz bis zum Glühen, dar.

Die Verarbeitung des Alunits besteht einfach im Erhitzen und darauf folgenden Verwitternlassen desselben, wodurch er in löslichen Alaun und unlösliche Thonerde zerlegt wird. Durch Auslaugen des geglühten Productes, Eindampfen und Krystallisirenlassen der Lauge wird der Alaun gewonnen. — Die Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde beginnt mit dem Rösten und Verwitternlassen derselben. Dadurch wird der darin enthaltene, freie und an Eisen gebundene Schwefel in Schwefelsäure übergeführt. Die freie, sowie die durch Bildung von immer basischeren Eisensulfaten (durch die Oxydation) freiwerdende Schwefelsäure zersetzen den Thon und bilden Aluminiumsulfat, welches man durch Auslaugen gewinnt. Daneben werden je nach dem Reichthum des Rohstoffs an Schwefelkies grössere oder geringere Mengen von Eisenvitriol erhalten, ja die Gewinnung dieses letzteren kann unter Umständen zur Hauptsache werden. In einem solchen Falle (in Böhmen) benutzt man die letzte Mutterlauge (nach dem Eintrocknen: Vitriolstein) um daraus Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure $(SO_2)_2O(OH)_2$ darzustellen. Die Gewinnung dieser ist daher ein Theil der Alaunschieferindustrie. — Thon wird meistens mit Schwefelsäure aufgeschlossen und das Aluminiumsulfat wie oben verarbeitet. — Bauxit

glüht man mit Soda, und erhält dadurch ein mittelst Wasser ausziehbares Natriumaluminat. — Kryolith wird durch Kalk bei hoher Temperatur in lösliches Natriumaluminat und unlösliches Calciumfluorid zersetzt.

Statistik. Wegen der Umständlichkeit des Verfahrens wird Feldspath nicht mehr verarbeitet, die Alunitindustrie ist eine, durch die geringe Menge von vorhandenem Rohstoff, beschränkte. Die grösste Ausdehnung besitzt die Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde. Der auf Thon gegründete Betrieb wird mehr und mehr verdrängt durch die Bauxit- und Kryolithindustrie, weil diese Stoffe leichter zu verarbeiten sind und zum Theil werthvolle Nebenproducte (z. B. Kryolith, Soda) zu gewinnen gestatten. Sie erlauben, gegenüber der Alaunschiefer- und Alaunerdeindustrie eine einfachere und ununterbrochene Verarbeitung (weniger Räumlichkeit, weniger Feuermaterial). [Beim Entphosphorn von Eisenerzen und aus Phosphaten (s. d.) werden Aluminiumpräparate nur als Nebenproducte gewonnen.]

Chemische Aufsicht. Product. Vorhandene freie Säure der *Aluminiumpräparate* färbt Blauholztinctur schwach gelb, während die letztere durch neutrale Salze (Alaun wie Aluminiumsulfat) tief violettroth wird; freie Säure entfärbt ebenfalls blasses, ungeleimtes Ultramarinpapier. — Zur Bestimmung des Gehaltes daran wird die zu untersuchende Probe Alaun oder Aluminiumpräparat in Wasser gelöst, die Lösung mit Blauholztinctur gefärbt und mit Normalnatriumhydroxydlösung bis zum Erscheinen der violettrothen Färbung titrirt. — Die Prüfung auf andere Verunreinigungen geschieht in bekannter Weise.

1) Verarbeitung des Alaunsteins.

Erzeugnisse und Verwendung. Römischer und ungarischer Alaun $(SO_2 . O_2)_2 AlK, 12 H_2O$. Der römische Alaun kommt in grossen Octaëdern, die Ecken durch die Würfelflächen abgestumpft (daher der Name cubischer Alaun), die Octaëderfläche glatt, die Würfelfläche angefressen, durch etwas mechanisch eingeschlossenes Eisenoxyd, [welches beim Umkrystallisiren als Schlamm zurückbleibt], schwach rosenroth gefärbt in den Handel. Er ist wegen seiner Reinheit von Eisen sehr gesucht. — Der ungarische Alaun wird in Gestalt kleiner mit Gries gemengter Stücke geliefert. [In Oestreich begehrt man grosse Krystalle, in Frankreich und England mehr Mehlform.] S. allgem. Theil d. Abschn.

Nebenproducte. Der Laugerückstand (Pozzolane) bildet nach langem Lagern ein ausgezeichnetes Material für die

Cementfabrikation. **Statistik.** Production 1872/73 in Montioni 9,6 T. Alaun.

Rohstoff. Alaunstein, Alunit, eine, theils weisse, theils durch Eisen und Mangan bandartig und mannigfaltig gefärbte, vielfach von Quarzadern durchzogene Masse, $SO_2(OK)_2$, $(SO_2 . O_2)_3 Al_2$, $2 Al_2(OH)_6$. Er findet sich in vulkanischen Gegenden, namentlich in Italien: Tolfa bei Civita-Vecchia und Montioni bei Massa maritima; in Ungarn: Munkàcz, Muzsaly, Jokay [auf Inseln des griechischen Archipels, in der Auvergne, in Kleinasien], und ist wahrscheinlich durch Einwirkung von vulkanischem Schwefligsäureanhydrid, von Luft und Feuchtigkeit auf feldspathhaltige Gebirgsarten (Trachyt) entstanden.

In Montioni wird das Erz bergmännisch abgebaut. Das geförderte Material ist ein Gemisch von „Pietra falsa" oder „trista", welche die zur Alaunbildung erforderliche Menge Schwefelsäure und Kalium nicht besitzt, und der verarbeitungswürdigen „Pietra buona", welche nur durch ihre grössere Härte und ihr höheres spec. Gewicht von jener zu unterscheiden ist und (schwierigster Theil der Fabrikation) getrennt wird.

Fabrikation. Uebersicht. Durch Erhitzen des Alaunsteins auf eine Temperatur, bei der noch keine Zersetzung des Aluminiumsulfates stattfindet (etwa 450° C.) wird derselbe wahrscheinlich in Thonerde oder sehr basische Aluminiumsulfate und wasserfreien Alaun zerlegt. Durch Verwitternlassen verwandelt sich der wasserfreie Alaun in wasserhaltigen. Man kann ihn dann durch Auslaugen mit Wasser von der darin unlöslichen Thonerde trennen und durch Concentration und Krystallisation der Lauge abscheiden. — Ausbeute in Montioni nur 14—15 Proc.

Ausführung. Das Erhitzen (Brennen oder Rösten) geschieht in mit Brennstoff, meistens Holz (18—22 Proc.), geschichteten Haufen (Civita Vecchia) oder in niedrigen, den periodischen Kalköfen ähnlichen Schachtöfen (Tolfa, Montioni, Munkàcz) bis sich saure Dämpfe entwickeln. Es dauert höchstens 10 Stunden. Der Stein hat ein Drittel an Gewicht verloren und ist poröser geworden. Zum Verwittern wird er in Haufen gestürzt, täglich mit Wasser begossen und umgearbeitet. Herbst und Frühling sind am günstigsten. Nach höchstens 40 Tagen ist die Masse weich und zerfallen, sie wird dann in Pfannen mit heissem Wasser ausgelaugt. In Montioni nimmt man das letztere nicht über 70° C. warm, weil die Krystalle sonst nicht so schön ausfallen sollen. Die geklärte Lauge wird von 10 bis 12° B. auf 33° B. eingedampft und innerhalb 3—4 Tagen krystallisiren lassen. Aus den hierbei gewonnenen Mutterlaugen scheidet sich freiwillig cubischer Alaun ab. Die Bildung des-

selben ist durch einen Gehalt der Lauge an neutralem Alaun (Alaun + $Al_2 (O H)_6$), welcher von der Einwirkung der aus dem Alaunstein stammenden Thonerde auf den Alaun herrührt, bedingt. Man dampft die Lauge weiter ein oder verwendet sie zum Ausziehen neuer Mengen gerösteter und verwitterter Steine. Die Krystalle gehen, nachdem sie gewaschen, in Italien direct in den Handel. In Ungarn werden sie, wie bei der Verarbeitung des Aluminiumschiefer und der Alaunerde (s. d.) noch einmal umkrystallisirt.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Alaun $(SO_2 . O_2)_2 AlK, 12H_2O$, meist in Gestalt von Krystallmehl. Seltener Aluminiumsulfat $(SO_2)_3 O_6 Al_2, 18 H_2 O$. **Nebenproducte.** 1) Eisenvitriol, $SO_2 . O_2 Fe, 7 H_2O$. Er wird häufig in solcher Menge gewonnen, dass er zum Hauptproduct wird. Eigenschaften, Verwendung und anderweitige Gewinnung s. S. 281. [2) Colcothar, Caput mortuum, sehr basisches Eisenoxydsulfat; wird als rothe Anstrichfarbe oder als Polirmittel verwandt] **Statistik.** Jährliche Erzeugung in Bornstädt (Prov. Sachsen) 1250 T., in Böhmen 700—750 T., in Godesberg 800—900 T., in Buxweiler 900—1000 T., in Kreuzkirch 300—400 T., in Schwemsal 200—250 T.

Rohstoffe. 1) Alaunschiefer oder Alaunerde. 2) Kaliumsulfat (S. 312), bezhgsw. Kaliumchlorid. [Die Kaliumsalze brauchen nicht sehr rein (hochprocentig) zu sein].

Der Alaunschiefer ist ein von feinvertheiltem Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle mehr oder weniger schwarz gefärbter Thonschiefer. Ersterer liefert die zur Aluminiumsulfatbildung (s. u.) erforderliche Schwefelsäure. Der Schiefer enthält Ueberreste organischer Körper, Calcium- und Magnesiumcarbonat, mitunter feinvertheilt Feldspath und findet sich im Silur und Devon am Harz bei Lautenthal, in Thüringen bei Gräfenthal, am Niederrhein, im Fichtelgebirge, in Schlesien, in England bei Whitby, in Schottland bei Glasgow, am Ural, in Nordamerika u. a. w. Die Schwefelkies führenden Schiefer und Thone der Stein- und Braunkohlenformation bestehen entweder vorwiegend aus Schwefelkies, Magnetkies und ähnlichen Mineralen, enthalten wenig Thonerde, sind dann compact und liefern bei der Oxydation hauptsächlich Eisenvitriol, wenig Alaun (Vitriolschiefer). Oder sie bestehen vorwiegend aus Thon, sind dann meistens mit Kohle oder Bitumen durchsetzt und enthalten den Schwefelkies fein eingesprengt, selten in Nieren oder Adern. Sie sind ihrer schieferigen oder erdigen Beschaffenheit wegen angreifbarer und daher weit leichter zu oxydiren als jene anderen (Alaunschiefer). [Nach Forchhammer hat die Verwesung

von Fucusarten die Entstehung des Alaunschiefers veranlasst. Das in ersteren enthaltene Kaliumsulfat wurde dabei zu Kaliumsulfid reducirt und dieses fällte die im Meerwasser enthaltenen Eisensalze. In schwedischen Alaunschiefern findet sich Jod.] Alaunschiefer von Ampsin b. Lüttich enthält 60,0 Proc. Kieselsäure, 17,0 Proc. Thonerde, 2,5 Proc. Kali, 4,5 Proc. Kohlenstoff, 7,0 Proc. Schwefelkies, 5,0 Proc. Kalk, Magnesia, etwa 4,0 Proc. Eisencarbonat.

Die Alaunerde, eine leicht zerreibliche dunkelbraune Masse, ist dem Alaunschiefer gleich zusammengesetzt, nur reicher an erdigen und bituminösen Bestandtheilen, namentlich an Braunkohle, neben der sie sich findet. Sie enthält fein vertheilt Eisenhuminat, Schwefelkies und durch das Mikroskop nicht erkennbaren, aber durch Kohlenstoffsulfid ausziehbaren Schwefel. Die Alaunerde von Bornstädt bei Eisleben enthält: 34,628 Proc. organische Substanzen und Wasser, 33,342 Proc. Kieselsäure, 0,270 Proc. Schwefelsäure (als Gyps), 2,652 Proc. Schwefel, 2,529 Proc. Eisenoxydul, 18,788 Proc. Thonerde, 1,159 Proc. Kalk, 1,081 Proc. Magnesia, 1,969 Proc. Kali und Natron, 2,746 Proc. Schwefelkies ($Fe\,S_2$). — Die Alaunerde findet sich in der norddeutschen Ebene, bei Freienwalde a/d. Oder, bei Muskau i/d. Oberlausitz, zu Kreuzkirch, bei Neuwied, auf der Rhön, in Schwemsal bei Düben, in Bornstädt bei Eisleben. u. s. w.

Fabrikation. Uebersicht. Man führt 1) die in dem Thon des Rohstoffs enthaltene Thonerde durch Behandlung des ersteren mit Schwefelsäure in Aluminiumsulfat über. Die Schwefelsäure wird entweder a) (in grösstem Umfange) durch Oxydation (Rösten oder Verwittern) des das Erz durchsetzenden Schwefelkieses gebildet, oder b) durch Schwefligsäureanhydrid und Luft, denen man dasselbe aussetzt, erzeugt, oder c) als solche unmittelbar mit dem Material in Berührung gebracht. — Das Aluminiumsulfat laugt man darauf 2) mit Wasser aus und gewinnt 3) aus der Lauge entweder a) (seltener) durch Concentration derselben Aluminiumsulfat oder b) (meistens) durch Zusatz eines geeigneten Kalium- oder Ammonsalzes Alaun. Bei der Darstellung von Aluminiumsulfat muss das in der Lauge enthaltene Eisen vor der Concentration ausgefällt werden. Auch bei der Fabrikation von Alaun wird das leicht in den Alaun eintretende und daher sehr schädliche Ferrisulfat beseitigt. Es setzt sich entweder beim Eindampfen der Aluminiumsulfatlösung, namentlich wenn die darin enthaltene freie Säure durch basischen Alaun abgestumpft wurde, fast vollständig als „Vitriolschmand“ ab, oder es wird durch der Lauge zugesetztes Eisen in Ferrosulfat übergeführt, welches man nebst dem davon in der Lauge bereits vorhandenen vor oder nach der Abscheidung

des Alaunes durch Krystallisation gewinnt. Ausbeute an Aluminiumsulfat höchstens 50 Proc. der theoretischen.

Enthält der Schiefer vorherrschend Schwefelkies, so dass Eisenvitriol zum Haupt-, Alaun zum Nebenproduct wird, so verfährt man nach 1) a) d. h. das Eisensulfid wird durch Rösten und Verwitternlassen in Ferrosulfat übergeführt und durch Auslaugen, Eindampfen und Krystallisirenlassen der Lauge gewonnen. Aus der Mutterlauge lässt sich dann durch Zusatz eines Kaliumsalzes Alaun abscheiden.

Ausführung. 1) Bei der Bildung von Aluminiumsulfat in den Schiefern und Erden durch a) Rösten oder Verwitternlassen wird der darin fein vertheilte Schwefelkies, wesentlich Bisulfid: FeS_2 (Strahlkies, Wasserkies) zunächst zu Ferrosulfat und Schwefligsäureanhydrid, dann zu Schwefelsäure oxydirt: $FeS_2 + 7O + H_2O = SO_2.O_2Fe + SO_2(OH)_2$, die Oxydation geht darauf weiter: $6SO_2.O_2Fe + 3O + H_2O = 2SO_2.O_4Fe_2 + (SO_2)_3O_6Fe_2 + SO_2(OH)_2$ *) und die entstandene Schwefelsäure, sowie die aus dem das Material fein durchsetzenden Schwefel gebildete, wirken zersetzend auf den Thon und bilden Aluminiumsulfat und -sulfit. Das letztere geht beim Liegen in Sulfat über. [Gebrannter Thon mit neutralem Ferrosulfat durchmengt, gab, eine bis zwei Wochen der Luft ausgesetzt und dann ausgelaugt, erhebliche Mengen von Aluminiumsulfat.] Die Eisensulfate gehen durch Oxydation unter Abspaltung immer neuer Mengen von Schwefelsäure in immer basischere Verbindungen über. — Die Oxydation geschieht durch Rösten weit schneller als durch Verwitternlassen. Das erstere Verfahren ist aber, wofern der Rohstoff das dazu erforderliche Brennmaterial nicht in Gestalt von Kohle oder Bitumen selbst beigemengt enthält, oder der Gehalt von fein vertheiltem Kies ein so hoher ist, dass Selbstentzündung (Verbrennen des Schwefels) stattfindet, theurer, die Laugen enthalten zwar keine freie Säure, aber [in Folge der starken Oxydation] mehr von dem für die Fabrikation unbequemen Ferrisulfat als beim Verwitternlassen. Ausserdem ist Gefahr, dass durch Sublimation von Schwefel und Entweichen von Schwefligsäureanhydrid Verluste von Schwefelsäure entstehen, die beim Verwitternlassen vermieden werden. — Häufig verknüpft man beide Methoden, indem man anfangs verwittern lässt, das dabei gebildete Aluminiumsulfat auslaugt und darauf den Laugenrückstand röstet. Mit-

*) Nach Mitscherlich und Otto.

unter werden beide Verfahren mit demselben Rohstoff wiederholt ausgeführt.

Man schüttet das Erz in lange, flache Haufen, sog. Bühnen auf, welche von Canälen, die eine Regulirung des Zuges gestatten, zur Erleichterung des Luftzutritts durchzogen sind. Die Ersetzung der Haufen durch Schachtöfen hat sich als unöconomisch erwiesen. Der Verwitterungsprocess nimmt Monate, selbst Jahre in Anspruch, der Röstprocess mehrere Wochen.

1,b) Die Bildung des Aluminiumsulfats durch Schwefligsäureanhydrid, welche man in Ampsin bei Lüttich im Grossen ausübt, beruht darauf, dass Schwefligsäureanhydrid in Berührung mit Luft und feuchter Thonerde die letztere in Sulfat überführt. Man verwendet das bereits früher geröstete und ausgelaugte, daher Thonerde enthaltende, seit langen Jahren dort angesammelte Material mit 63 Proc. Kieselsäure, 18 Proc. Thonerde, 13 Proc. Eisenoxyd, 6 Proc. Kali, Magnesia u. s. w. (Bei der ersten Behandlung betrug die Ausbeute nur $^1/_3$ Proc.). Die vortheilhafte Benutzung von Schwefligsäureanhydrid ist dadurch ermöglicht, dass das letztere in unmittelbarer Nähe, bei der Röstung von Zinkblende als Nebenproduct billig gewonnen wird.

Das Schwefligsäureanhydrid wird in zahlreichen, die 1 M. dicken Schichten der „rothen Erde" durchziehenden Canälen in derselben vertheilt und unter Sulfatbildung vollständig verschluckt. [Man schliesst so gleichzeitig den nachtheiligen Einfluss des Schwefligsäureanhydrids auf die Umgebung aus.] Mit 134 Arbeitern werden täglich 1 T. Aluminiumsulfat und 5 T. Alaun erzeugt.

1,c) Bei der Bildung des Aluminiumsulfats durch Schwefelsäure [nach diesem Verfahren soll man in England (Lancashire) wenigstens die Hälfte von allem gewonnenen Alaun fabriciren] wird der Rohstoff gleichfalls zunächst (zehn Tage lang) geröstet. Eine zu hohe Temperatur muss dabei, um eine Verglasung von Thon auszuschliessen, vermieden werden. Das Material ist dadurch mürbe, porös und so für die Einwirkung der Schwefelsäure zugänglich gemacht. Man behandelt es bei 110° C. 36—48 Stunden lang in Bleipfannen mit einer Säure von 1,35 Volumengewicht.

2) Das Auslaugen des „sulfatisirten" Erzes geschieht entweder systematisch oder die ersten dünnen Laugen werden durch Gradiren (Bornstädt, Schwemsal) auf einen Gehalt von 18 — 20° B. gebracht. Dabei scheidet sich ein Schlamm von basischem Ferrisulfat und von Gyps ab, aus dem man durch Schlämmen und Glühen Colcothar gewinnt. Das

Erz wird meistens auf den Halden selbst, seltener in Kästen mit Wasser behandelt. Man lässt die Lauge sich klären.

3) Zur Abscheidung des Aluminiumsulfats oder Alauns wird die Lauge abgedampft. Dabei scheidet sich, wenn man die in ihr vorhandene freie Säure mit basischem Alaun abstumpfte, das gelöste Ferrisulfat fast vollständig als „Vitriolschmand" ab. Da, wo die Erze kaliumhaltig sind und mit Alaunlaugen ausgelaugt werden, ist der Vitriolschmand kaliumreich. Er enthält z. B. in Schwemsal 35,5 Proc. Schwefelsäure, 40 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 9,8 Proc. Kali, 2,3 Proc. Gyps, 11,9 Proc. Krystallwasser. Um in solchen Fällen den Verlust nicht nur an Kalium, sondern auch an Eisen und Schwefelsäure auszuschliessen, führt man das Ferrisulfat dadurch in Ferrosulfat, welches man dann als solches gewinnt, über, dass man die Laugen bei einer Temperatur unter 20° C. mit Eisenabfällen behandelt: $(SO_2.O_2)_3Fe_2 + Fe = 3SO_2.O_2Fe$. Die Beendigung der Reaction ist am Uebergang der gelben bis braunen Farbe der Lauge in blassgrün zu erkennen. Kocht man die Lauge mit Eisen, so löst sich dasselbe unter Wasserstoffentwickelung auf und es scheidet sich dreibasisches Eisensulfat ab: $(SO_2.O_2)_3Fe_2 + 4Fe + 4H_2O = 3SO_2.O_2Fe_2(OH)_4 + 2H_2$. Die Abscheidung des von vornherein in der Lauge befindlichen oder durch Reduction von Ferrisulfat in ihr gebildeten Eisenvitriols geschieht bei sehr vitriolreichen Laugen vor, bei daran armen nach der Alaunbildung.

Zum Eindampfen werden entweder Kessel oder Pfannen aus Blei, wenn wenig freie Säure vorhanden ist, aus Gusseisen mit unterschlägiger Feuerung, oder, am billigsten lange, steinerne (Cement-) Pfannen mit oberschlägiger Feuerung benutzt. Die von Bleibtreu vorgeschlagene Gasheizung ist wieder verlassen. Man concentrirt, wofern alles Ferrisulfat in Eisenvitriol übergeführt worden ist und dieser nach der Abscheidung des Alauns gewonnen werden soll, auf 30—32° B., im andern Fall, wenn der grösste Theil desselben als Vitriolschmand beseitigt wurde und man den Rest von Ferrosulfat nach der Abscheidung des Alauns gewinnen will, auf 35—40° B. Soll der Vitriol vor der Alaunfällung herausgehoben werden, so geschieht dies (Seger) besser in der Wärme durch Aussoggen als durch Krystallisation in der Kälte. Man lässt dann beständig Lauge nachfliessen. Der wachsende Aluminiumsulfatgehalt derselben befördert die Ausscheidung des darin unlöslichen oder schwerlöslichen Vitriols (mit bis zu 15 Proc. Alaun). Man muss in diesem Falle in Pfannen mit eingelegten Feuerungsröhren arbeiten.

3,a) Zur Darstellung von Aluminiumsulfat wird die Lauge auf 50° B. eingedampft und dann in Formen gegossen, in denen sie beim Erkalten erstarrt. Vorher muss aber für die meisten Verwendungen das Eisen (durch Blutlaugensalz) ausgefällt werden.

In Ampsin beseitigt man gleichzeitig Eisen und freie Säure durch die in den alten Alaunschiefern vorhandene Thonerde: $(SO_2)_3(O_3Fe)_2 + 3SO_2(OH)_2 + 2Al_2O_3 = 2(SO_2)_3(O_3Al)_2 + Fe_2(OH)_6$. Aluminiumsulfatlauge und vorgewärmte Alaunschiefer werden zu einem Brei angerührt, den man dann auslaugt.

3,b) Bei der Darstellung von Alaun wird die concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat mit einer gesättigten Lösung von Kalium- oder Ammonsulfat (dem „Fluss") versetzt. Meistens enthält die Lauge noch ausreichend Ferrosulfat, um die Chloride von Kalium und Ammon in die Sulfate umzusetzen, z. B.: $2KCl + SO_2.O_2Fe = SO_2(OK)_2 + FeCl_2$. Man kann dann diese billigeren Salze statt jener verwenden. Ist die zur Umsetzung erforderliche Menge Ferrosulfat nicht vorhanden, so findet bei Verwendung der Chloride die Alaunbildung auf Kosten von Aluminiumsulfat statt: $4(SO_2.O_2)_3Al_2 + 6KCl = 3(SO_2.O_2)_3Al_2, SO_2(OK)_2 + Al_2Cl_6$. Die Benutzung des billig zu habenden Kieserits: $SO_2.O_2Mg$ (s. d.) zur Ueberführung von Kaliumchlorid in Sulfat in der Aluminiumsulfatlösung ist nicht möglich, weil Aluminiumsulfat leichter als Magnesiumsulfat zersetzt wird und die Alaunbildung daher auf Kosten des ersteren erfolgen würde. Man verwendet statt Ammonsalzen auch direct aus Gaswasser durch Destillation entwickeltes Ammoniak, welches in die Aluminiumsulfatlösung geleitet wird (England).

Beim ruhigen Stehenlassen (zwei bis acht Tage) scheidet sich der Alaun in grossen Krystallen (Alaunsalz), beim Rühren und Schütteln (in Schüttelkästen) während der Krystallisation in sehr kleinen Krystallen (Alaunmehl) ab. Man macht meistens „Mehl", um ein von (eingeschlossener) Mutterlauge freies Product zu erhalten.

Der so gewonnene Rohalaun muss noch von anhaftender eisenhaltiger Mutterlauge, und von dem in Gestalt von Eisenalaun in ihm vorhandenen Eisen, welches an der violettblauen Färbung der Octaëderecken im durchfallenden Licht zu erkennen ist, befreit werden. Das erstere erreicht man durch Waschen mit Wasser, das letztere durch Umkrystallisation. Ein Gehalt von mehr als $^1/_2$—1 Proc. Eisenalaun

im unkrystallisirten Product erfordert die Wiederholung dieser Operation. — Die verschiedenen Mutterlaugen werden je nach ihrer Natur zur Gewinnung von Vitriol, zum Auslaugen neuer Mengen von Erz, zum Waschen von Rohalaun und Anderem verwandt.

Die Krystallisation führt man in hölzernen oder steinernen Gefässen, das Waschen des Alaunmehls auf geneigten Flächen (Waschbank) oder in Centrifugen aus. Beim Umkrystallisiren wird dadurch eine höchst gesättigte Lösung hergestellt, dass man einen Dampfstrom in den Haufen von Alaunmehl leitet. Nach dem Klären dieser Lösung wird sie, falls eine nochmalige Umkrystallisation (für feinste Farben und zum Gerben von Glacehandschuhleder) erforderlich ist, zur Erzeugung von Krystallmehl in die Schüttelfässer gebracht, falls gleich jetzt Handelswaare dargestellt werden soll, in die „Waschfässer". Dies sind hölzerne cylindrische oder conische Fässer, deren Dauben sich zum Herausnehmen des in ihnen auskrystallisirten Alauns auseinandernehmen lassen. Die Krystallisation ist in acht bis zehn Tagen beendigt. Die in der Mitte des Fasses befindliche Mutterlauge wird ausgegossen; die Krystalle, welche eine zusammenhängende Masse bilden, löst man los, wäscht (in Körben) und mahlt sie in der Regel (im gewöhnlichen Mahlgange). Mitunter wird auch gleich bei der letzten Krystallisation Mehl erzeugt, welches man früher auf mit Leinwand überzogenen Horden trocknete; neuerdings geschieht dies, indem man es in einem langsam rotirenden Cylinder von Zinkblech einem auf 35—40° C. erwärmten Luftstrom entgegenführt.

Chemische Aufsicht, s. Allg. Th. d. Abschn.

3) Verarbeitung des Vitriolschiefers auf Vitriolöl.

Wird ausschliesslich in der Pilsener Gegend von der Firma J. D. Stark in zwölf Fabriken betrieben. In Nordhausen ist der Betrieb längst erloschen.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Vitriolöl, Oleum, rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure: $(SO_2)_2O(OH)_2$ (spec. Gew. etwa 1,854; 79—80° B.). Dasselbe wird fast ausschliesslich als Lösungsmittel des Indigo (weil es noch einmal so viel als englische Schwefelsäure löst) und in der Theerfarbenfabrikation, wenig zu andern Zwecken (Schuhwichsefabrikation und im wissenschaftlichen Laboratorium) verwandt. Das Product ist häufig, zur Erhöhung des spec. Gewichts, mit Natriumsulfat verfälscht. — **Nebenproducte:** Caput, mortuum, Colcothar, Englischroth, Pariserroth, Polirroth, welches in geeigneter Weise zubereitet, namentlich als

Anstrichfarbe in neunzehn verschiedenen Nuancen, und einundvierzig Sorten von gelb bis purpurroth und dunkelviolett benutzt wird. Es lässt sich durch Sättigung mit englischer Schwefelsäure auch wieder zur Vitriolöldarstellung verwenden.

Statistik. Jährliche Production in den böhmischen Werken: 3000 T. Vitriolöl und 1250 T. Caput mortuum.

Rohstoff. Vitriolschiefer, welcher in der Pilsener Gegend direct auf dem Urthonschiefer der Silurformation aufliegend, durch seine dunkle, schwärzliche Färbung, sein hohes specifisches Gewicht, durch seinen Reichthum an Eisensulfid, seine Leichtoxydirbarkeit (Auswitterung von Eisenvitriol) zu erkennen ist. Der Werth desselben liegt in dem Reichthum von höchst fein vertheiltem Eisensulfid. Durchschnittsanalyse: a) in Wasser auflöslich: Calcium-, Magnesium-, Ferrosulfat 1,48 Proc., b) in Wasser unlöslich: Eisensulfid 16,862 Proc., Eisenoxyd 1,23 Proc., Thonerde 2,24 Proc., Kieselsäureanhydrid 70,236 Proc., Kohlenstoff 7,024 Proc., Kalk, Kupfer, Selen, Arsen, Verlust 0,93 Proc. Spec. Gew. 2,798. — Der Vitriolschiefer wird durch Abraum abgebaut.

Früher verwandte man auch die eingetrockneten Mutterlaugen von der Eisenvitriolfabrikation, die man, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, calcinirte (s. auch S. 446).

Fabrikation. Uebersicht. Das Eisensulfid des Vitriolschiefers führt man wie in der Alaunfabrikation durch Verwitternlassen in Ferrosulfat $SO_2.O_2Fe$ über; das letztere wird durch Auslaugen gewonnen, die Lauge darauf zu rohem Vitriolstein oder „Rohstein" (Gemenge von Ferro- und Ferrisulfat) eingedampft, dieser durch Glühen in „calcinirten Vitriolstein" (wasserfreies Ferrisulfat) übergeführt und der letztere durch Destillation in zurückbleibendes Eisenoxyd (Caput mortuum) und überdestillirendes Schwefelsäureanhydrid zerlegt: $(SO_2O_2)_3Fe_2 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Je mehr Wasser der Vitriolstein noch enthält, um so weniger Anhydrid wird gebildet, z. B. $(SO_2O_2)_3Fe_2 + H_2O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_3 + SO_2(OH)_2$. Würde man Ferrosulfat anwenden, so ginge die Hälfte der Schwefelsäuremenge als Schwefligsäureanhydrid verloren: $2SO_2.O_2Fe = SO_3 + SO_2 + Fe_2O_3$. — Man fängt das Anhydrid in Wasser oder englischer Schwefelsäure auf: $2SO_3 + H_2O = (SO_2)_2O(OH)_2$, oder: $SO_3 + SO_2(OH)_2 = (SO_2)_2O.(OH)_2$. — Der Rückstand wird feingemahlen und

durch nochmaliges Glühen mit Kochsalz und sorgfältiges Schlämmen in Farbstoffe (s. Nebenproducte) verwandelt. Durch längere oder kürzere Dauer dieses Processes, raschere oder allmähligere Abkühlung des Productes, Zusatz von grösseren oder geringeren Mengen Kochsalz erhält man die verschiedenen Farbentöne. — Ausbeute: 58,4 Proc. Oleum, $33^1/_2$ Proc. Caput mortuum.

Ausführung. Zum Verwittern wird das geförderte Erz wie Alaunschiefer und Alaunerde in gleichförmig zerkleinerten Stücken zu terrassenförmigen Hügeln auf die Halden gestürzt Dieselben sind zur Erleichterung des Luftzutrittes in horizontaler und vertikaler Richtung von Canälen durchzogen. Innerhalb dreier Jahre hat sich das Eisensulfid in Ferrosulfat, zum Theil schon in Ferrisulfat verwandelt. Nebenbei entsteht durch die frei werdende Schwefelsäure etwas Aluminiumsulfat. Der Vitriol wird durch Wasser, welches man auf die Halden niedersickern lässt, ausgelaugt. Die braune Lauge zeigt 18—23° B. Man dampft sie nach längerem Stehenlassen, wobei sich noch Ferrosulfat oxydirt, in gemauerten Pfannen mit oberschlägiger Feuerung auf 40° B., darauf in Eisenkesseln zur Syrupsdicke ein und giesst sie aus. Sie erstarrt dann zu einer blass- oder gelbgrünen, harten Masse (roher Vitriolstein). Die Calcinirung geschieht in Flammöfen. Der Stein ist dadurch gelblich weiss geworden, er löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe und reagirt sauer. Er wird in die Oleumhütten (Krasnau, Bras, Davidsthal) geschafft, dort zerkleinert und in Kolben aus feuerfestem Thon, die je 750 Gr. aufnehmen, gefüllt. Die Destillation geschieht in Gefässöfen, ähnlich den bei der Zinkgewinnung benutzten Galeerenöfen. Man legt die Kolben auf jeder der beiden Breitseiten in vier übereinander befindlichen Reihen zu je fünfunddreissig Stück schräg ein, so dass sie mit dem Boden aneinanderstossen. Die Temperatur wird, um alles etwa noch vorhandene Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen, allmählig gesteigert. Nach vier Stunden kommen erst Dämpfe von Schwefligsäureanhydrid und Wasser. Sobald dicke weisse Nebel (SO_3) erscheinen, versieht man jede Retorte mit einer thönernen Vorlage, deren Hals in den Kolbenhals hineinpasst und durch Thon dicht mit ihm verkittet wird. Jede Vorlage empfängt entweder 250 Gr. Wasser oder englische Schwefelsäure von 66° B. Im ersten Falle muss man vier bis fünf Destillationen in einer Vorlage, im anderen Falle nur drei bis vier auffangen, um Vitriolöl von 79—80° B. zu gewinnen. Die erforderliche Concentration wird daran erkannt, dass ein eingetauchter Holzspahn rasch oberflächlich verkohlt wird. Man lässt die fertige Säure zuletzt sich klären. — Das Glühen des Caput mortuum zur Farbenfabrikation geschieht in langen Thonröhren, welche wie die Oleumkolben in einem Galeerenofen liegen.

Anderweitige Gewinnung von Vitriolöl. Nach Wagner wird auch durch Destillation des bei der Salpetersäurefabrikation bleibenden Mononatriumsulfates: $SO_2.OH.ONa$,

sowie eines Gemenges von Borsäure und calcinirtem Natriumsulfat Pyroschwefelsäure gewonnen. — Neuerdings hat Cl. Winkler vorgeschlagen, 1) durch Erhitzen von engl. Schwefelsäure (Vitriolstein oder anderen wasserfreien Sulfaten) ein Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasserdampf zu erzeugen: $SO_2(OH)_2 = SO_2 + O + H_2O$, 2) den Wasserdampf durch geeignete Condensatoren zu verdichten, 3) das Gasgemisch ($SO_2 + O$) durch 60grädige Schwefelsäure (in einem Regenthurm) vollständig zu trocknen, darauf 4) durch Berührung mit in Gluth befindlichem platinirten Asbest zu Schwefelsäureanhydrid (SO_3) zu vereinigen und dieses 5) in concentrirter Schwefelsäure aufzunehmen: $SO_3 + SO_2(OH)_2 = (SO_2)_2O(OH)_2$. Bei im Kleinen ausgeführten Versuchen wurden 73,7 Proc. von dem Anhydridgehalt der überhaupt angewendeten Schwefelsäure, 78,4 Proc. der wirklich zur Zerlegung gelangten gewonnen. — Das Verfahren ist bereits erfolgreich im Grossen versucht worden.

4) Verarbeitung von Kryolith.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Alaun oder Natriumaluminat oder Aluminiumsulfat mit nur 0,01 Proc. Eisen, 2) Soda, mit Sulfat (vom Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies des Kryoliths herrührend) verunreinigt. **Nebenproducte:** Flussspath mit 62,01 Proc. Fluorcalcium, 11,89 Proc. Calciumcarbonat, 5,62 Proc. Kalk, 0,37 Proc. Kaliumcarbonat, 3,94 Proc. Natriumcarbonat, 0,93 Proc. Magnesia, 3,78 Proc. Kieselsäure, 5,00 Proc. Eisenoxyd, 5,00 Proc. Thonerde, 1,45 Proc. Wasser. Er wird innerhalb der Fabrikation selbst, ferner als Zusatz bei der Darstellung von Bouteillenglas (6—20 Proc., mehr würde durch die Entwickelung von Fluorsiliciumgas den Ofen angreifen), von Email (schön weiss, ins blaue spielend), von Steingut und Thonwaaren verwandt.

Dabei dient er nicht nur als Flussmittel und gestattet dadurch eine Erhöhung des Kalkzusatzes, sondern erzeugt auch ein viel stärkeres, widerstandsfähigeres Product.

Statistik. Kryolithfabriken befinden sich in Oeresund bei Kopenhagen (verarbeitet 2000 T.), in Harburg, Mannheim, Warschau.

*) Ausführlich in Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

— Die eine in Natrona bei Pittsburgh in Pensylvanien verarbeitet um die Hälfte mehr als alle europäischen Fabriken zusammen.

Rohstoffe. 1) Kryolith mit durchschnittlich 84—88 Proc. $Al_2Na_6Fl_{12}$. 2) Kreide.

Der Kryolith, ein dem Eise ähnlich sehendes (daher auch der Name Eisstein), verhältnissmässig leicht schmelzbares und leicht zersetzbares Mineral ($Al_2Na_6Fl_{12}$) findet sich in einem etwa 3000 Qm. umfassenden Lager im Granit-Gneis bei Ivitût an der Arsutbucht in Südgrönland. „Das Mineral ist in geschichteten Blöcken abgelagert, die Schichten sind von Spalten durchfurcht, in denen ein dünner Ueberzug einer Eisenverbindung dieselben von einander trennt.“ Etwa 3 M. unter der Oberfläche ist der Kryolith am reinsten. Je tiefer man kommt, um so dunkler (mit einem Stich ins Bläuliche) und unreiner wird er. — Kryolith mit mehr als 20 Proc. fremden Beimengungen, Quarz, Eisenspath, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Kalkspath und Flussspath wird nicht verschifft. — Die Förderung geschieht durch Sprengen, hauptsächlich in einem offenen Schachte 13 M. unter dem Wasserspiegel.

Statistik. 1873 wurden im Sommer mit 150, im Winter mit 30—50 Arbeitern 5208 T. gefördert. Amerika empfängt drei Fünftel, Europa zwei Fünftel.

Kryolith wird auch als solcher mit $^1/_4$ Th. Zinkoxyd und $2^1/_2$ Th. Sand zur Darstellung des „hot cast porcelain“ oder „Milchglascomposition“, einem durch seine Härte und Widerstandsfähigkeit, welche wahrscheinlich durch die Gegenwart unzersetztem Kryoliths bedingt ist, ausgezeichneten Glase verwandt. Aus dem bei dem Schmelzprocess entwickelten Fluorkieselgas gewinnt man gegenwärtig noch keine Fluorsiliciumwasserstoffsäure.

Fabrikation. Uebersicht. Der Kryolith wird mit der einundeinhalbfachen Menge Kreide — beide feingepulvert — auf Rothgluth erhitzt; dabei bilden sich unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid Natriumaluminat und Calciumfluorid: $Al_2Fl_6, 6NaFl + 6CO.O_2Ca = Al_2O_3, 3Na_2O + 6CaFl_2 + 6CO_2$. Die geglühte Masse laugt man mit Wasser aus, Calciumfluorid bleibt zurück, Natriumaluminat geht in Lösung. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches man durch Verbrennen von Steinkohle erzeugt, in die letztere, wird das Natriumaluminat in sich abscheidende Thonerde und in Lösung gehendes Natriumcarbonat verwandelt. Aus der eingedampften Lauge krystallisirt nach 8—10 Tagen der grösste Theil der Soda. Die abgeschiedene Thonerde ist nicht rein, sondern ein Gemisch von 45 Proc. Thonerde, 20 Proc. Binatriumcarbonat und 35 Proc. Wasser. Sie enthält aber, weil sie in Natriumhydroxyd gelöst war, nur wenig Eisen. Nur durch langwieriges Auswaschen mit kochendem Wasser lässt sich das Carbonat beseitigen. Der vorher fein-

körnige Niederschlag geht dabei in einen gallertförmigen über. In der Regel löst man den ursprünglichen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, lässt die Lösung sich klären und verarbeitet dieselbe wie in der Alaunschiefer- und Alaunerdenindustrie auf Aluminiumsulfat (meistens) oder auf Alaun. — Das Calciumfluorid wird zum Theil abgesetzt (s. o.), zum Theil dem Gemisch von Kryolith und Kreide zugesetzt, um beim Glühprocess zu verhindern, dass Theile des Kryoliths von dem gebildeten Natriumaluminat umschlossen und so der Zersetzung durch die Kreide entzogen werden. Die Ausbeute an Thonerde ist hierdurch von 12 auf 18 Proc., die an Soda von 60 auf 68—70 Proc. gestiegen. — Die Mutterlaugen verwendet man zum Auslaugen neuer Mengen geglühten Materials.

Ausführung. Da die Temperatur bei der Zersetzung sehr gleichmässig und gerade so hoch sein muss, dass die Masse sintert aber nicht schmilzt, so benutzt man meist einen zu diesem Zwecke von Thomsen construirten Flammofen, in dem die Flamme einer Feuerung unter dem aus dünnen, feuerfesten Steinen gemauerten, 4—5 M. langen Heerde hinstreicht, sich dann am andern Ende mit der Flamme einer hier befindlichen zweiten Feuerung vereinigt und über den Heerd herzieht, endlich geht sie noch über das Gewölbe des Ofens hin, um eine Abkühlung desselben zu verhindern. Sie wird dabei gleichzeitig zur Concentration der Sodalauge verwandt. Der Brennstoffverbrauch beträgt ein Achtel der Mischung. — Das Auslaugen geschieht systematisch in Gefässen mit eingelegtem Siebdoppelboden. Die Lauge zeigt 33° B. Beim Sättigen derselben mit Kohlensäureanhydrid (in grossen, liegenden, mit Rührwerk versehenen Cylindern) muss ein Ueberschuss des letzteren vermieden werden, da ein solcher Veranlassung zur Bildung von Mononatriumcarbonat, welches die Klärung erschwert, geben würde.

Andere Methoden zur Verarbeitung haben sich nicht dauernd in der Technik erhalten.

Nach Sauerwein wird der Kryolith mit Kalkmilch auf nassem Wege aufgeschlossen. Zur Ersparung des Kohlensäureanhydrids bei der Zerlegung des Natriumaluminates verwendet Sauerwein feingepulverten Kryolith: $Al_2O_3, 3Na_2O + Al_2Fl_6, 6NaFl = 2Al_2O_3 + 12NaFl$. — Nach Persoz behandelt man den Kryolith mit Schwefelsäure. Dabei entsteht neben Aluminiumsulfat Fluorwasserstoffsäure und Natriumsulfat. $Al_2Fl_6, 6NaFl + 6SO_2(OH)_2 = (SO_2)_3O_6Al_2 + 3SO_2(ONa)_2 + 12HFl$. Beim Eindampfen krystallisirt das Natriumsulfat zuerst heraus. Die Aluminiumsulfat enthaltende Mutterlauge wird auf Alaun verarbeitet.

Chemische Aufsicht, s. allgem Theil d Abschn.

5) Verarbeitung von Bauxit.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Natriumaluminat mit 48 Proc. Thonerde, 43 Proc. Natron, 9 Proc. Natriumsulfat und Chlorid. Der Formel $Al_2O_3, 3Na_2O$ entsprechen 52,97 Proc. Thonerde, 47,21 Proc. Natron. Seltener fabricirt man Alaun oder Aluminiumsulfat. 2) Soda s. allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Bauxit, 2) calcinirte Soda oder Aetznatron.

Bauxit, ein unreines Thonerdehydroxyd, besitzt eine conglomerate oder erdige Structur, weisse bis braune Farbe, mit 44—75 Proc. Thonerde, 2—30 Proc. Eisenoxyd 1—15 Proc. Kieselsäure, 0—0,8 Proc. Kali und Natron, 9—24 Proc. Wasser, Spuren von Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Titan- und Vanadinsäure. Er findet sich in Frankreich bei Beaux (daher der Name), in den Departements Var, Bouches du Rhône, de l'Herault und de l'Arriège; in Krain in dichter, gelblichgrauer, mergelähnlicher Beschaffenheit (Wocheinit) an der Wocheiner Sava bei Feistritz und bei Wiener Neustadt, in Irland bei Belfast und Antrim, in Calabrien (mit 53 Proc. Thonerde) u. s. w. — In Krain wurden 1872 1500 T. verarbeitet.

Fabrikation. Der Bauxit wird in feingepulverter Gestalt mit Soda oder Natriumhydroxyd oder einem Gemenge von Sulfat und Kohle geglüht, oder in wässriger Lösung unter erhöhtem Druck behandelt. Dabei entsteht Natriumaluminat. Man bringt dies durch systematisches Auslaugen in Lösung und verarbeitet es wie in der Kryolithindustrie auf Natriumaluminat, Natriumsulfat oder Alaun. — Die Thonerde des Bauxits lässt sich auch durch Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung bringen, dabei wird aber das Eisen mit gelöst. — Grüneberg hat vorgeschlagen, das Mineral mit Salzsäure auszuziehen und aus der Lösung von Aluminiumchlorid durch ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kieserit Alaun zu fällen: $Al_2Cl_6 + SO_2(OK)_2 + 3SO_2.O_2Mg = (SO_2.O_2)_3Al_2, SO_2(OK)_2 + 3MgCl_2$.

Man vollzieht den Glühprocess auf der Sohle eines Flammofens, die Behandlung in wässriger Lösung im Papin'schen Topf.

Chemische Aufsicht, s. allgem. Theil d. Abschn.

6) Verarbeitung von Thon.

Erzeugnisse und Verwendung. Alaun und Aluminiumsulfat [unter dem Namen „Alumcake" oder „tourteaux d'alun"

(mit 13—17 Proc. Thonerde) namentlich in der Papierfabrikation verwandt], s. allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Möglichst reiner Thon, 2) Schwefelsäure (50procentig), 3) (erforderlichenfalls) Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid.

Der Thon ($Al_2Si_2O_7$) muss womöglich von Calcium und Eisen frei sein. Er wird daher von primärer Lagerstätte (Kaolin oder Porcellanthon) entnommen. Thon von secundärer Lagerstätte, sog. plastischer Thon, ist mit Quarzkörnern, Feldspathbruchstücken, Eisenoxyd, Schwefelkies, Alkalien, Calcium- und Magnesiumsalzen u. A. gemengt. Ein in Zwickau auf Alaun verarbeiteter Thon enthält 27,0 Proc. Thonerde, 66,0 Proc. Kieselsäure, 3,0 Proc. Eisenoxyd, 2,0 Proc. Kali, 0,8 Proc. Kalk und Magnesia, 1,2 Proc. Wasser. Der Thon ist ein Verwitterungsproduct des Feldspaths: $2\,AlKSi_3O_8 + CO_2 = Al_2Si_2O_7 + CO(OK)_2 + 4\,SiO_2$.

Fabrikation. Der Thon wird 1) zur Ueberführung des in ihm enthaltenen Eisenoxyduls in Oxyd, zur Erleichterung der Löslichkeit der Thonerde und zur Entfernung des Wassers geglüht, darauf 2) fein gepulvert in die eineinhalbfache Menge erhitzter Schwefelsäure eingetragen. Dabei schäumt die Masse auf und verdickt sich. Um zu vermeiden, dass dieselbe in der Bleipfanne zu einer festen, schwer loszulösenden Masse erhärte, schafft man sie in eiserne Gefässe, laugt sie hier mit Mutterlauge von früheren Operationen aus und verarbeitet die geklärte Aluminiumsulfatlösung wie in den anderen Industrien auf Aluminiumsulfat oder Alaun weiter. — Vorschläge, den Thon ähnlich dem Kryolith durch Glühen mit Kalk und Alkali aufzuschliessen, haben sich nicht bewährt.

7) Verarbeitung von sonstigen thonerdehaltigen Rohstoffen.

Bei der von J. Lürmann in Vorschlag gebrachten Verarbeitung von **Hochofenschlacken**, welche wegen der Ungleichartigkeit dieses Materials bisher keinen Eingang gefunden hat, wird die granulirte Schlacke (dieselbe darf, um die Gewinnung lohnend zu machen, nicht viel weniger als 25 Proc. Thonerde enthalten) in Salzsäure gelöst. Dabei entwickelt sich aus dem in der Schlacke enthaltenen Calciumsulfid Schwefelwasserstoff, welches alles vorhandene Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. Dies ist wichtig, weil man aus der Lösung jetzt die Thonerde durch Calciumcarbonat fällt und dieses nur Eisenoxyd, kein Eisenoxydul niederschlägt. Neben der

Thonerde fällt Kieselsäureanhydrid. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Schwefelsäure, wodurch die Thonerde als Aluminiumsulfat gelöst wird. Das zurückbleibende Kieselsäureanhydrid kann zur Darstellung von Wasserglas verwandt werden. Aus 100 Theilen einer Schlacke, welche 25 Proc. Thonerde, 42 Proc. Kalk und 31 Proc. Kieselsäure enthält, lassen sich durch Auflösen in 333 Th. Salzsäure (mit 34 Proc. HCl) und Auflösen der erhaltenen Thonerde in 58,5 Th. Schwefelsäure von 50° B., 180 Th. Alaun und 31 Th. Kieselsäureanhydrid gewinnen.

Nach der von P. Spence in Vorschlag gebrachten Verarbeitung des in Westindien sich findenden **Rodondophosphats** wird dies Mineral fein gepocht, mit Kohle in Kalköfen zur Rothgluth erhitzt, dann mit Schwefelsäure von 1,6 Volgew. in der Wärme behandelt. In die bis auf 1,45 Volgew. verdünnte Lösung leitet man Ammoniak, welches aus Gaswasser entwickelt wird. Beim Erkalten krystallisirt Ammoniakalaun, aus der Mutterlauge lässt sich die Phosphorsäure zur Darstellung von Dünger gewinnen. — Man kann das Mineral auch direct mit Schwefelsäure (Newlands) oder mit Salzsäure (Townsend) aufschliessen.

XI. Verarbeitung borsäurehaltiger Rohstoffe.

(Borsäure und Borax.)

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Borsäure (BO_3H_3) kommt in weissen, je nach ihrer Reinheit mehr oder weniger glänzenden Krystallblättern oder als blättrig krystallinisches Pulver in den Handel. Sie wird a) als Ersatz für Borax, (weil billiger als dieser), b) zum Glasiren (von Porcellan), zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen und von Flintglas, c) zur Tränkung der Dochte in derKerzenfabrikation, d) zur Darstellung von Manganborat (Siccatif in der Oelfarbenmalerei), e) von Chromgrün („Vert Guignet") u. A. verwandt. — 2) Borax kommt α) als prismatischer Borax $B_4O_5(ONa)_2, 10H_2O$, welcher aus siedend gesättigten (30° B.) Lösungen nur unterhalb 56° C., aus verdünnten Lösungen ausschliesslich krystallisirt, und β) als octoëdrischer Borax, $B_4O_5(ONa)_2, 5H_2O$, härter als der prismatische und nur aus siedend gesättigter Lösung oberhalb 56° C. krystallisirend, in den Handel. Der Borax muss schön weiss (nicht gelblich) und schwach alkalisch sein. Er dient a) wegen der (auch in der Analyse benutzten) Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, zur Herstellung einer rein metallischen Oberfläche beim Löthen überall da, wo durch die Höhe der Temperatur die Verwendung von Salmiak nicht thunlich ist; [der octoëdrische springt nicht so leicht von der Löthstelle fort, wie der prismatische], b) als Flussmittel beim Metallschmelzen, c) als Zusatz zu einigen Glasflüssen (Glasuren), Emaillen, Glas- und Porcellanfarben, d) zu Firnissen, e) in der Zeugfärberei und Druckerei als Lösungsmittel für einige unlösliche Farbstoffe und Beizen [die dabei ent-

stehenden Borate wirken ihrer Leichtzersetzbarkeit wegen wie die freien Verbindungen], f) zur Ersparung von Seife beim Waschen.

Rohstoffe. 1) Natürlicher Borax (Tinkal), welcher sich beim Verdunsten einiger asiatischer Seen (Indien, Ceylon, Thibet, Persien) in theils farblosen, theils erdig-schmutzigen, blaugelben, fett-seifenartig anzufühlenden und riechenden Krystallkrusten absetzt, neuerdings auch aus dem Grunde des „Borax lake" (dem mit Wasser gefüllten Krater eines erloschenen Vulkanes) in Californien, in Gestalt einer mit grossen Boraxkrystallen durchsetzten Erde (mit 3 bis 15 Proc. $B_4O_5(ONa)_2$, $10\,H_2O$ gehoben wird. 2) Natürliche Borsäure: a) Borsäurehaltige, dem Boden entströmende oder künstlich erbohrte (dann reicher an Borsäure) vulkanische Wasserdämpfe (Soffionen oder Fumarolen) mit 0,1 Proc. Borsäure, namentlich in der toskanischen Maremna, neuerdings auch in Californien (Hauptrohstoff.) b) im Krater einiger Vulkane (Insel Volcano) abgesetzte Borsäure „Sassolin" (wenig verarbeitet). 3) Boronatrocalcit (Tiza), $B_4O_5(ONa)_2$, $2\,B_4O_5(O_2Ca)$, $18\,H_2O$ oder $2\,CaNaB_5O_9$, $15\,H_2O$ (Kraut), entweder dicke, weisse, von einer dünnen festen Erdkruste umhüllte, dem Chilisalpeter ähnliche, häufig in dessen Nähe sich findende Knollen, welche 1—2 M. tief in Peru, Chile, Westafrika, Neuschottland im Sand eingebettet sind, oder weisse, seidenglänzende Theilchen, mitunter Klumpen („Cottonballs" von den Arbeitern genannt), mit durchschnittlich 15 Proc. der Verbindung, welche in Newada (Californien) den graugelben Sand durchsetzen. (Hauptrohstoff für die Boraxgewinnung). Das Material gestattet länger als 30 Jahre hindurch einen ausgedehnten Betrieb; es wird gegenwärtig noch nicht schwunghaft verarbeitet, weil die Industrie sich noch nicht am Orte des Vorkommens festgesetzt hat.*) [In geringem Umfange wird der in der Carnallitregion des Stassfurter Salzlagers sich findende Boracit (Stassfurtit) $(B_8O_{15}Mg_3)_2$, $MgCl_2$ verarbeitet.]

Natürlicher Borax (Hauptrohstoff) wird auf Borax (früher auch auf Borsäure), Boronatrocalcit wird auf Borax (wenig auf Borsäure), vulkanische Borsäure wird auf Borsäure und Borax, Boracit wird

*) Grosse Mengen des daraus gewonnenen Borax raffinirt man gegenwärtig in Hamburg.

auf Borsäure verarbeitet. **Statistik.** Man verarbeitet jährlich 2000 T. Tinkal (etwa 25 T. Stassfurtit).

Fabrikation. Borsäure wird gewonnen aus 1) vulkanischer Borsäure, 2) Boronatrocalcit (Tiza), 3) (Boracit); früher vor dem Bekanntsein dieser Quellen nur aus natürlichem Borax. Borax wird gewonnen (in grösserer Menge als Borsäure) aus 1) natürlichem Borax, 2) vulkanischer Borsäure, 3) Boronatrocalcit.

Chemische Aufsicht. Product. Den Gehalt der *käuflichen Borsäure* und des *Borax* an Borsäure ermittelt man bequem durch Titrirung (Lakmus wird durch Borsäure zwiebelroth gefärbt, durch jede andere Säure weinroth); auf fremde Salze und Säuren wird in bekannter Weise geprüft.

1) Verarbeitung von natürlichem Borax.

Erzeugnisse und Verwendung. Borax (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. Natürlicher Borax, Tinkal (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Fabrikation. Der rohe Borax wird durch Waschen mit alkalischen Flüssigkeiten oder durch Glühen mit Salpeter und durch Umkrystallisiren des Productes gereinigt. Das Verfahren wurde früher meistens in Venedig ausgeführt und geheim gehalten, daher der Name: venetianischer Borax.

Man befreit die Krystallkrusten von der fettseifenartigen Umhüllung entweder a) durch Waschen mit verdünnter kalter Natronlauge, so lange letztere noch gefärbt wird (es bildet sich leichtlösliche Natriumseife), oder b) durch Behandeln der Krusten oder ihrer Lösung mit Kalkmilch (es entsteht unlösliche Kalkseife), oder c) durch Glühen mit (10 Proc.) Chilisalpeter (der organische Stoff wird verbrannt). — Der so gereinigte Borax wird umkrystallisirt (raffinirt) und zwar um grosse (von der Löthstelle nicht fortspringende) Krystalle zu erzeugen entweder unter Zusatz von (5 Proc.) Soda, oder sehr langsam in Gefässen, welche die Wärme schlecht leiten und bedeckt sind (damit die auf der Oberfläche sich bildende Wasserschicht die Entstehung kleiner Krystalle verhindere). Von 25° C. abwärts erscheinen die Krystalle gefärbt.

Aus der aus dem „Boraxlake“ gehobenen Erde liest man die Krystalle aus, laugt die Erde noch mit Wasser und verarbeitet Krystalle und Lauge weiter wie Tinkal.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung von Boronatrocalcit.

Erzeugnisse und Verwendung. Borax und (wenig) Borsäure s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Boronatrocalcit $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O$ s. Allgem. Th. d. Abschn.

Fabrikation. Boronatrocalcit wird entweder α) zunächst auf Borsäure verarbeitet, welche man dann in der Regel wie die aus natürlicher Borsäure gewonnene (s. d.) in Borax überführt.

Das durch Schlämmen von Gyps, Natriumsulfat und Kochsalz, welches ihm in grösserer Menge beigemengt ist, theilweis befreite Mineral wird mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen: $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O + 6HCl = 12BO_3H_3 + 2CaCl_2 + 2NaCl + 3H_2O$ und darauf so viel heisses Wasser zugesetzt, dass die Borsäure gelöst bleibt. Sie krystallisirt beim Erkalten aus und wird durch Waschen (mit kaltem Wasser) und Centrifugiren gereinigt.

Oder der Baronatrocalcit wird β) (meistens) feingepulvert durch Behandlung mit Sodalösung bei 60° C. (O. Löw) zersetzt: $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O + 2CO(ONa)_2 = 3B_4O_5(ONa)_2 + 2CO.O_2Ca + 18H_2O$. Bei 100° C. verläuft nebenbei die Reaction: $B_4O_5(ONa)_2 + SO_2.O_2Ca$ (Verunreinigung des Materials) $= B_4O_5.O_2Ca + SO_2(ONa)_2$. Man trennt den Borax dadurch vom Natriumsulfat, dass man während der Krystallisation bei 35° C. (der Temperatur grösster Löslichkeit des Sulfates) die Lauge von den Krystallen abzieht. [Die Mutterlauge wird immer wieder zur Vermittelung neuer Umsetzungen zwischen Mineral und Soda verwandt].

Oder γ) das feingepulverte Mineral wird mit der zur Zerlegung des Calciumborates gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt: $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O + 2SO_2(OH)_2 = B_4O_5(ONa)_2 + 8BO_3H_3 + 2SO_2.O_2Ca + 8H_2O$, und die vom Gyps getrennte Lösung mit Soda neutralisirt: $B_4O_5(ONa)_2 + 8BO_3H_3 + 2CO(ONa)_2 = 3B_4O_5(ONa)_2 + 2CO_2 + 12H_2O$.

3) Verarbeitung von vulkanischer Borsäure.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct Borsäure und Borax, s. Allgem. Th. d. Abschn. **Nebenproduct** Ammonsulfat.

Rohstoff. Vulkanische Borsäure, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Fabrikation. Uebersicht. Die borsäurehaltigen Wasserdämpfe werden durch Wasser absorbirt. Die wässrige Lösung concentrirt und filtrirt man und gewinnt daraus durch Krystallisation rohe Borsäure, aus der durch Umkrystalli-

sation mit Thierkohle reine Borsäure des Handels dargestellt wird. — Zur Gewinnung von Borax wird die rohe Borsäure in Lösung oder durch einen Schmelzprocess an Alkali gebunden. Das sich dabei entwickelnde Ammoniak gewinnt man als Nebenproduct. Durch Umkrystallisation wird der rohe Borax raffinirt.

Beim Absorbiren wie beim Concentriren geht viel Borsäure, von Wasserdampf fortgeführt, verloren. Calciumborat ist nicht schwerlöslich genug, um eine Fällung der Borsäure als solches zugestatten.

Ausführung: Je 2—14 Fumarolen werden zur Absorption der Borsäure in ausgemauerte, mit Wasser gefüllte Becken (Lagonen), welche zur systematischen Absorption terassenförmig angelegt sind, gefasst. [Der Gehalt des Wassers einer grossen, natürlichen Lagone, eines Sees, wurde durch Abschneiden der Zuflüsse und durch Abdämmen des an Fumarolen armen Theiles von 0,05 Proc. auf 0,2—0,3 Proc. gebracht.] — Die Concentration der Lösung geschieht durch die Wärme (100° C.) von an Borsäure armen, übermauerten Fumarolen in über diesen angebrachten langen Bleipfannen, welche neuerdings, um niedrigere Temperatur halten und dadurch den Verlust an mit den Wasserdämpfen flüchtiger Borsäure vermeiden zu können, durch Röhrenheitzung erwärmt sind; oder die Concentration geschieht in wellenförmigen, mit Rändern versehenen Bleibahnen, auf denen die Lösung herabfliesst und (wie in den Pfannen) dabei die schwerlöslichen fremden Salze (Gyps) absetzt. — Aus der filtrirten Lösung (1,07 spec. Gew.) krystallisirt in 24 Stunden die Borsäure mit 20 Proc. Verunreinigungen, davon 8 Proc. Ammoniak, wahrscheinlich in Gestalt von Magnesiumdoppelsulfat. — Sie wird zur Darstellung von Borsäure (fast allgemein ohne Verwerthung des Ammoniaks) unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zur Ueberführung in Borax trägt man die rohe Borsäure entweder (in Frankreich) allmälig (zur Zeit 5 Kg., im ganzen etwa 1 Tonne) in eine siedende Lösung von Soda (1,2 T.) ein. Das entweichende Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen. Die Lösung verarbeitet man, nachdem sie sich abgesetzt hat, entsprechend der von Tinkal. Das letzte Mutterlaugensalz geht in die Glasfabrikation. Oder (in England) wird die rohe Borsäure mit (1/2 Gewichtstheil) calcinirter Soda in einem Muffelofen zusammengeschmolzen und das entweichende Ammoniak verdichtet. Die Schmelze laugt man aus und verarbeitet die Lösung davon gleichfalls wie die von Tinkal. Zur Beseitigung des aus dem eisernen Laugenkessel sehr häufig in die Lauge gelangenden Eisenhydroxyds wird etwas Sodarückstand (S. 414) zugesetzt. Kleine Mengen von gleichzeitig sich bildendem Calciumborat reissen das entstandene Eisensulfid mit nieder.

Die **Verarbeitung des Stassfurter Boracits** auf Borsäure (Jannasch in Bernburg) gleicht der des Boronatrocalcits (Zerlegung durch Salzsäure). Die Einzelheiten des Verfahrens sind zur Zeit nicht bekannt.

XII. Verarbeitung von Chromeisenstein.*)

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Zweifach chromsaures Kalium, Chromkali, Kaliumbichromat, Bikaliumpyrochromat $(CrO_2)_2O(OK)_2$. Dasselbe kommt in Gestalt der bekannten triklinoëdrischen, corallinroth gefärbten Prismen in den Handel. [Es ist auch hier wie beim Alaun (bislang erfolglos) versucht worden, das Kalium- durch das Ammonsalz zu ersetzen.] 2) (Seltener) gelbes oder neutrales Kaliumchromat $CrO_2(OK)_2$. Das Bikaliumchromat wird verwandt 1) zur Darstellung von Farben: a) Chromgelb und Chromorange (Bleichromat) als Deck- und als Zeugfarbe, b) Chromschwarz (mit Blauholz), c) Vert Guignet (Smaragdgrün) $Cr_2O_3, 2H_2O$, d) Chromoxyd und Quecksilberchromat für die Porcellanmalerei u. a.; 2) als Oxydationsmittel: a) in der Türkischrothfärberei, b) um auf indigblaugefärbtem Zeuge weisse Muster hervorzubringen, c) in der Theerfarbenfabrikation (Alizarin, Anilinviolett, Anilingrün), d) in der Zündrequisitenfabrikation (zur Zündmasse), e) zum Bleichen von Palmöl und anderen Fetten, f) zur Oxydation von Catechu, ferner zum Entfuseln des Branntweins und Reinigen des Holzessigs u. A. — Ein Gemisch von Bikaliumchromat und Leim (Chromleim) wird durch das Licht unlöslich gemacht, [in der Photographie benutzt, Talbot.]

Statistik. 1868 wurden in sechs Fabriken, davon zwei in Schottland, die anderen in Frankreich, Norwegen, Russland (am Ural) und Amerika 3000 T. Kaliumpyrochromat erzeugt (Persoz). White in Glasgow producirte allein 900—1200 T.— Seitdem sind Fabriken in Oestreich, an der Banater Militärgrenze u. a. O. erstanden.

Rohstoff. 1) Chromeisenstein, 2) Pottasche (bezhw. Ka-

---

*) Neueste Mittheilungen in Hofmann's Bericht über die Entwicklung u. s. w.

liumsulfat, 3) Aetzkalk (muss frei von Natrium und Magnesium sein), 4) englische Schwefelsäure.

Chromeisenstein, FeO, Cr_2O_3 oder $Cr_2O_2.O_2Fe$, eine derbe, eisengraue bis pechschwarze, fett- bis metallglänzende, krystallinische Masse, mit 31 — 58 Proc. Chromoxyd und bis zu 43 Proc. Bergart (Kieselsäure). Ein Theil des Chromoxyds ist durch Thonerde und Eisenoxyd, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia und Chromoxydul ersetzt. — Chromeisenstein findet sich verbreitet im Banat (reinste Sorte), in Norwegen (von dort werden jährlich 160 T. ausgeführt), bei Jekaterinenburg (auch sehr rein), in Griechenland, Shettlandsinseln, Amerika. Neucaledonien u. a. O.

Fabrikation. Uebersicht. Der Chromeisenstein wird zur Bildung von Chromat mit Pottasche unter fortwährendem Luftzutritt auf starke Rothgluth erhitzt. Um an Alkali zu sparen, namentlich aber um die Masse breiig und dadurch dem atmosphärischen Sauerstoff zugänglicher zu machen, setzt man Kalk zu. Ohne Anwendung des letzteren schmilzt das Alkali und der Chromeisenstein sinkt in der Flüssigkeit zu Boden, wird also der Berührung mit der Luft entzogen. Es bilden sich in dem Röstprocess Kalium- und Calciumchromat, z. B.: $2FeO, Cr_2O_3 + 3CO(OK)_2 + CaO + 7O = 3CrO_2(OK)_2 + CrO_2.O_2Ca + 3CO_2 + Fe_2O_3$, die man mit heissem Wasser auslaugt. Das Calciumchromat wird darauf durch Kaliumcarbonat oder Sulfat zersetzt: $CrO_2.O_2Ca + SO_2(OK)_2 = CrO_2(OK)_2 + SO_2.O_2Ca$, die abgezogene Lauge von Kaliumchromat, wofern man dieses (selten) gewinnen will, eingedampft und zur Krystallisation des Salzes erkalten gelassen. Für den häufigeren Fall der Erzeugung von Pyrochromat zersetzt man die Kaliumchromatlösung mit einer ausreichenden Menge Säure, z. B.: $2CrO_2.(OK)_2 + SO_2(OH)_2 = (CrO_2)_2O(OK)_2 + SO_2(OK)_2 + H_2O$, worauf sich der grösste Theil des Salzes sofort abscheidet. [Ein Theil Chromat erfordert etwa zwei Theile, ein Theil Bichromat zehn Theile Wasser zur Lösung]. — Früher glühte man (weit kostspieliger) den Chromatisenstein statt mit Kalk mit Salpeter.

Ausführung. In England wird der Chromeisenstein fein gemahlen und gesiebt, darauf (4½ Th.) in horizontalen Cylindern mit Kalikalk (9¼ Th.) gemischt. Den letzteren erhält man durch Tränken von 7 Th. gebranntem Kalk mit einer Lösung von 2¼ Th. Kaliumcarbonat. Der Satz wird in 5 Ctm. hoher Schicht auf dem dem Feuer nächstliegenden, vorgewärmten Theile des Herdes eines Flammofens ausgebreitet und hier von der mittelst Dampfstrahlen auf den Herd geblasenen oxydirenden Flamme getroffen. Von Viertel- zu Viertelstunde wendet man die Masse, um der oxydirenden Luft eine neue Oberfläche zu schaffen, mit einem pflugartigen Instrumente

um. Nach zwei Stunden kommt sie auf den hinteren Theil des Herdes, um einer neuen Beschickung Platz zu machen. In vier Stunden ist der Process beendigt, sind fast 90 Proc. des Chromoxyds oxydirt. Die grünlichgelbe Masse besteht aus Kalium- und Calciumchromat, überschüssigem Kalk, Kaliumsilicat und Eisenoxyd. Sie wird in Auslaugetrögen systematisch mit einer heissen, gesättigten Lösung von Kaliumsulfat behandelt. Dieses setzt sich in gewünschter Weise mit dem Calciumchromat (s. o.) um, wobei eine gesättigte Kaliumchromatlösung entsteht. Man lässt die letztere sich klären und versetzt sie mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, wobei gleich Dreiviertel des entstandenen Bichromates sich ausscheiden. Dasselbe wird bei 21°, C. aus einer Lösung von 1,120 Volgew. umkrystallisirt. Die viel Kaliumsulfat enthaltende Mutterlauge benutzt man, um neue Mengen des Röstproductes (wie oben) auszuziehen. Der Alkaliverlust beträgt bis zu 10 Proc.

Andere Vorschläge zur Verarbeitung des Chromeisensteins haben keinen allgemeinen Eingang gefunden. Ward empfiehlt zur Beschleunigung des Vorganges, zur Ermöglichung desselben bei niedrigerer Temperatur, in Folge dessen Ersparniss an Brennstoff und Schonung des Ofens, dem Rohstoff Flussspath zuzusetzen. — Jacquelain (schon früher Stromeyer) will, um Alkaliverluste zu vermeiden, um die Masse leichter im Ofen wenden zu können und den letzteren zu schonen, den Chromeisenstein nur mit Kalk glühen und das gebildete Calciumchromat in gewöhnlicher Weise in Calciumpyrochromat und dann durch ein Kaliumsalz in Kaliumpyrochromat überführen. — Noch besser setzt man nach Tilghmann (von Schwarz durch Versuche bestätigt) dem Gemisch von Chromeisenstein und Kalk gleich Kaliumsulfat zu. Dann entsteht sofort Kaliumchromat, welches sich leichter ausziehen lässt als das Calciumsalz. — Nach Booth wird der Chromeisenstein mit Kohle geglüht, um dem Eisenoxyd seinen Sauerstoff zu entziehen. Man laugt das reducirte Eisen mit Schwefelsäure aus und verwandelt das zurückbleibende Chromoxyd in gewöhnlicher Weise in Chromat. Dadurch wird einmal Chromoxyd in einen feiner vertheilten, für den oxydirenden Sauerstoff daher zugänglicheren Zustand übergeführt, ferner alles sonst auch Sauerstoff absorbirende Eisen vorher beseitigt und endlich dieses in Gestalt von Vitriol gewonnen. — Nach Tilghmann behandelt man auch ein Gemisch von fein vertheiltem Chromeisenstein, von Kreide und Kalium- oder Natriumchlorid in einer stark erhitzten Retorte mit Luft und überhitztem Wasserdampf: $Cr_2O_3 + 4KCl + 2H_2O + 3O = 2CrO_2(OK)_2 + 4HCl$. Ferner soll sich nach demselben durch Glühen von Chromeisenstein mit Kalk und Feldspath Chromat darstellen lassen.

Register.

Allg., einer Seitenzahl vorgesetzt, bedeutet: Allgemeines.
Eigsch. „ „ „ „ Eigenschaften.
Fabr. „ „ „ „ Fabrikation.
Prüf. „ „ „ „ Prüfung.

Berichtigungen.*)

Seite 62 in der Tabelle statt Holz 65,25 Proc. Wasserstoff muss es heissen: 5,25 Proc. Wasserstoff.

„ 77 Zeile 9 von unt. statt nebenstehend muss es heissen: umstehend.

„ 77 Zeile 19 von oben statt Blancfix muss es heissen: Blanc fixe.

„ 146 Zeile 3 von oben statt: oft Gold, Platin; selten: Silber, Kupfer, Wismuth muss es heissen: oft: Gold, Platin, Wismuth; selten: Silber, Kupfer.

„ 183 Zeile 7 von oben statt Fig. 31 muss es heissen: Fig. 32.

„ 208 unterste Reihe statt die pulverige muss es heissen: die in pulveriger.

*) Herr Dr. A. Brückner hatte die Güte, dem Verf. bei der Durchsicht der Aushängebogen behülflich zu sein.

